N° d'ordre : 17

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Danielle POUVARET

Licencié ès-Sciences

Ingénieur-Chimiste I.C.B.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'OXYDATION DU DIHYDRATE DU DIOXYDE DE VANADIUM

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 30 Septembre 1963

devant la Commission d'Examen :

MM. R. JACQUEMAIN	Président
R. PERROT	Examinateurs
G. TRIDOT	
J. BERNARD	

N° d'ordre : 17

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Danielle POUVARET

Licencié ès-Sciences

Ingénieur-Chimiste I.C.B.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'OXYDATION DU DIHYDRATE DU DIOXYDE DE VANADIUM

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le Septembre 1963

devant la Commission d'Examen :

MM. R. JACQUEMAIN	Président	
R. PERROT		Examinateurs
G. TRIDOT		
J. BERNARD		

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE BESANCON

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. GLANGEAUD

Professeurs honoraires : M.M. BAILLAUD R, TRILLAT, VINCENSINI, JULLIEN, THIRY, UEBERSFELD.

Maître de Conférences honoraire : M. GRANIER

DOYEN : M. JACQUEMAIN : Chimie Appliquée

ASSESSEUR : M. MESNAGE : Chronométrie

PROFESSEURS :

MM.	TRONCHET	: Botanique
	DUFFIEUX	: Physique Générale
	CHATELET	: Mathématiques
	PERROT	: Chimie Générale
	DREYFUSS	: Géologie-Minéralogie
	THEOBALD	: Paléontologie et Géologie Stratigraphique
	CROISOT	: Méthodes Mathématiques de la Physique
	DELHAYE	: Astronomie
	QUANTIN	: Botanique
	CHALEAT	: Mécanique Appliquée
	RIPPLINGER	: Zoologie
	NAHON	: Mécanique Générale
	BERNARD	: Chimie-Physique

PROFESSEUR ASSOCIE :

M. KORRINGA : Physique Théorique

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

MM.	RIGAL	: Calcul Numérique
	POTIER	: Physique des Solides
Mme	ROZIS	: Physique
MM.	THIEBAUT	: Géologie-Minéralogie
	DEVIN	: Chimie Générale
	GOMOT	: Zoologie

MAITRES DE CONFERENCES :

MM.	VIENOT	: Physique
	MOTCHANE	: Electronique
	REAL	: Zoologie
	REMOND	: Chargé d'Enseignement de la Maîtrise de Conférences de Chronométrie
	GOUARNE	: Mathématiques
	VALLEE	: Mécanique Appliquée
	THEOBALD	: Physique P.C.B. - S.P.C.N.
Mle	LEGRAND	: Botanique

CONSEILLER ADMINISTRATIF UNIVERSITAIRE :

M. LAMBERT

A mes parents

En témoignage d'affection.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547626_0005

A mon Maître

Monsieur le Professeur J. Bernard

En témoignage de profonde reconnaissance

Que tous ceux qui, à l'intérieur de notre laboratoire, m'ont aidée par leur gentillesse et leurs bons conseils, que Messieurs Cabala, Grossiord, Buatoit, qui ont effectué pour moi certains travaux (photos au microscope électronique, tracés de courbes, spectres I. R.) trouvent ici l'expression de mes remercîments.

Que Monsieur le Doyen Jacquemain et Monsieur le Professeur Perrot qui ont bien voulu examiner ce travail trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance.

* * * * * *

L'ensemble de ces recherches a été effectué au laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Besançon sous la direction de Monsieur le Professeur J. Bernard.

* * * * * *

INTRODUCTION

Ce travail a été entrepris dans le but d'étudier l'oxydation du dihydrate de l'oxyde vanadeux dans des conditions voisines des conditions standard.

Ce choix nous a été suggéré par le fait que peu de travaux ont porté sur cette question. GAIN, en 1906, a le premier remarqué que le dihydrate de l'oxyde vanadeux, rose, se transforme à l'air en un produit vert ; il interpréta ce phénomène par l'existence de deux variétés allotropiques.

PARISI, en 1926, conclut à une oxydation, mais les résultats donnés sont quelque peu contradictoires.

De plus, des recherches ont été effectuées par CARTILLIER, dans notre laboratoire, sur $V_2 O_4$, $2 H_2 O$, corps qui présente l'avantage d'être cristallographiquement bien défini, ce qui n'est pas le cas pour de nombreux hydroxydes. Ce même auteur a, d'autre part, essayé d'étudier le système ($V_2 O_4$, $2 H_2 O$, $S O_2$) ; il a remarqué qu'une légère oxydation modifie notablement le comportement de celui-ci.

Il nous a alors semblé intéressant d'étudier l'oxydation de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$.

Quelques expériences préalables ont montré que le mécanisme était certainement fort complexe et qu'il était, en particulier, à peu près impossible d'interpréter à priori la cinétique de l'oxydation.

CARTILLIER a aussi remarqué que, par cuisson de produits verts, en ampoules scellées, en présence d'eau, l'on obtenait une phase cristalline nouvelle A .

C'est pourquoi une partie de notre recherche a été consacrée à l'étude de cette phase. Cela sera l'objet du chapitre I intituló :

Existence et identification d'une phase cristalline de formule probable $V O_{2,17}$

Le chapitre II poursuit ce travail dans le domaine cristallographique ; il s'intitule donc :

Etude cristallographique générale des oxydes de Vanadium de degrés d'oxydation compris entre 4 et 5.

Relations avec la phase A

Le chapitre III est une étude de l'oxydation de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$, et des produits obtenus.

Nous envisagerons :

- L'influence de quelques facteurs sur la vitesse d'oxydation, dans le seul but de trouver une méthode de préparation simple des produits oxydés, dans les conditions standard.
- L'étude de ces produits en fonction de leur degré d'oxydation (quantité d'eau, déshydratation, R. X , I. R.)

Pour la clarté de l'exposé, nous avons réuni chapitre IV, l'ensemble des méthodes expérimentales.

NOTA : Nous avons souvent employé les termes de corps à la place de phase, et de degré d'oxydation à la place de degré d'oxydation moyen défini chapitre IV.

* * * * * *

- CHAPITRE I -

EXISTENCE ET IDENTIFICATION

D'UNE PHASE CRISTALLISEE DE FORMULE PROBABLE $VO_{2,17}$

* * * * * *

HISTORIQUE

Dans un travail effectué antérieurement au Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de BESANCON et ayant fait l'objet d'une thèse d'Ingénieur-Docteur (1) portant sur la déshydratation de l'hydrate de Vanadium rose obtenu par Gain (2) A. CARTILLIER avait signalé l'existence probable d'une phase cristallisée de couleur bleue que nous conviendrons d'appeler ultérieurement phase A.

Cette phase fut obtenue fortuitement en faisant recuire en ampoules scellées, pendant 8 heures, à une température d'environ 170° C de l'hydrate rose de Gain préalablement oxydé par un séjour à l'air. On observait une modification plus ou moins importante de l'aspect de la phase solide recuite dont la teinte au lieu d'être rose variait du lilas au bleu et la présence dans la phase aqueuse de flocons verdâtres.

L'examen radiocristallographique montrait, à côté des raies de diffraction propres à l'hydrate rose et déjà identifiées par Glemser (3), des raies nouvelles appartenant à une autre phase.

* * * * *

Voici, à titre documentaire, les caractéristiques cristallographiques de l'hydrate rose

TABLEAU I

I	d	2 l	I	d	2 l
8	6,47	3,7	1	1,92	12,6
8	5,19	4,45	1	1,54	16
1	3,56	6,65	1	1,46	16,5
8	3,19	7,45			
6	2,92	8,12			
2	2,66	8,95			
10	2,46	9,70			
1	2,01	12			

Et les caractéristiques cristallographiques de A.

TABLEAU II

I	$d_{A°}$	$2l_{cm}$	I	$d_{A°}$	$2l_{cm}$
5	6,12	3,84	1	2,35	10,20
4	5,75	4,10	3	2,05	11,81
2	4,98	4,75	3	2	12,09
10	3,50	6,75	9	1,84	13,17
6	3,05	7,79	0,5	1,76	13,82
6	2,94	8,07	2	1,69	14,40
1	2,87	8,30	1	1,66	14,80
8	2,65	9,03	2	1,57	15,62
0,5	2,49	9,61	5	1,55	15,88

Remarques

Les valeurs données pour (2 l) correspondent à la longueur du diamètre des cercles obtenus par l'intersection de la plaque photographique et du cône de diffraction dont l'angle au sommet est (4 θ) θ = angle de diffraction de Bragg.

- La chambre utilisée est une chambre Seeman Bohlin, L = 240 mm
- L'anticathode est en cuivre.

Ce même corps A avait également été obtenu par CARTILLIER suivant une méthode bien différente, comportant les opérations suivantes :

1/ Déshydratation de l'hydrate rose $V_2 O_4 , 2 H_2 O$ à deux cents degrés pendant sept heures sous vide. On obtient ainsi le dioxyde de vanadium VO_2 amorphe totalement déshydraté.

2/ Réhydratation de VO_2 amorphe en tubes scellés et en présence d'eau à une température d'environ 170° pendant sept heures.

L'examen radiocristallographique du corps obtenu le montre identique à A. Cette seconde expérience, qui ne fut pas répétée, n'avait été signalée qu'à titre documentaire et avait suggéré à l'auteur que le corps A pouvait être une variété allotropique de l'hydrate de Gain $V_2 O_4 , 2 H_2 O$.

Cette hypothèse de travail était cependant difficilement conciliable avec le fait que la phase A n'apparaissait au cours des recuissons de l'hydrate de Gain que si celui-ci était préalablement oxydé.

Le rôle probable de A comme intermédiaire dans l'oxydation de l'hydrate rose, l'apparente contradiction entre les résultats des deux expériences décrites ci-dessus nous a conduit à reprendre systématiquement la seconde série d'expériences de CARTILLIER afin de contrôler si réellement le degré d'oxydation du Vanadium dans A était bien égal à + 4.

Pour plus de clarté, la méthode expérimentale de détermination du degré d'oxydation ne sera exposée qu'à la fin de ce travail.

II - HYDRATATION DU DIOXYDE DE VANADIUM AMORPHE

Deux séries d'expériences complémentaires ont été tentées.

Dans la première série, nous avons cherché à réhydrater le dioxyde amorphe VO_2 en prenant toutes les précautions nécessaires pour éviter une oxydation accidentelle.

Dans la seconde série, nous avons cherché au contraire à réhydrater les produits contenant du Vanadium à un degré d'oxydation supérieur à 4 .

Voici les résultats obtenus :

Première série d'expériences

L'hydrate rose de Gain, fraîchement préparé, et n'ayant pu par conséquent s'oxyder au contact de l'air est déshydraté à 200° C sous vide de 10^{-1}mm de mercure. On obtient ainsi VO_2 amorphe. Ce dernier corps est ensuite recuit à 170° C en présence d'eau dans des ampoules scellées. Toutes les précautions ont été prises, emploi d'eau distillée bouillie, scellement des ampoules sous vide, afin que le second temps de la préparation ne s'accompagne pas d'une oxydation éventuelle.

Les raies de diffraction du produit obtenu sont consignées dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU III

2 1	I	2 1	I
3,65	7	8,1	5
4,52	8	8,75(1)	3
6,60	2	8,95	3
6,72(2)	1	9,7	8
7,4	6	12	3
		12,53	4

Toutes les raies observées sauf deux d'entre elles, notées (1) et (2) appartiennent au spectre du dihydrate de l'oxyde de vanadium (voir tableau I) avec une répartition des intensités identique à la répartition obtenue dans ce dernier corps.

L'origine de la raie (1) n'a pu être précisée.

La raie (2) d'intensité visuelle 1, est la raie la plus intense du spectre de A, ce corps ne se trouve donc dans l'échantillon utilisé qu'à l'état de traces.

Nous pouvons donc affirmer que, si aucune oxydation accidentelle n'intervient au cours du cycle expérimental que nous venons de décrire, l'hydratation à 170° C en ampoules scellées du dioxyde amorphe VO_2 conduit uniquement à l'hydrate rose de Gain (rappelons à ce sujet que cette même réhydratation conduite sous tension de vapeur d'eau de 15 mm de Hg conduit, comme l'a montré CARTILLIER, à l'hémihydrate amorphe $V_2 O_4 , H_2 O$).

Seconde série d'expériences

Comme nous l'avons déjà indiqué, cette seconde série d'expériences était destinée à servir de contre-épreuve et à montrer que la réhydratation d'oxydes de degré d'oxydation supérieur à 4 conduisait à la formation de A.

Le cycle expérimental est exactement le même que le cycle décrit précédemment, mais le produit de départ est constitué non par l'hydrate rose fraîchement préparé, mais par ce même hydrate ayant subi une oxydation préalable plus ou moins poussée par séjour à l'air humide.

Les réhydratations ont été effectuées à 170° C durant 8 heures.

Nous avons fait figurer dans le tableau IV, le degré d'oxydation global de l'hydrate de départ, une description qualitative sommaire des clichés obtenus.

TABLEAU IV

Degré d'oxydation du vanadium dans les produits d'oxydation de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$	Analyse du cliché
4,02	Hydrate de Gain, corps A
4,06	Hydrate de Gain, corps A
4,14	Hydrate de Gain, corps A

Nous avons, par contre, jugé inutile de reproduire les clichés correspondants et de faire une étude quantitative des proportions respectives de l'hydrate rose et du corps A, ceci pour deux raisons principales :

La première est que les raies de diffraction de l'hydrate rose (comme l'avait fait remarquer Glemser) sont relativement floues et peu intenses, alors que celles de A sont très fines et très nettes. Ce phénomène conduit à surestimer A par rapport à l'hydrate rose et est sans doute responsable de l'observation faite par CARTILLIER, laquelle a servi de point de départ à cette partie de notre travail. Il est en effet probable qu'au cours du cycle de déshydratation-hydratation effectuée par celui-ci une oxydation accidentelle, relativement importante, se soit produite, et que le corps étudié aux rayons X renfermait une faible quantité d'hydrate rose pouvant passer inaperçue et une quantité importante de A.

La seconde, sur laquelle nous aurons l'occasion de revenir plus en détail, est que les produits recuits renferment non seulement l'hydrate rose et A mais aussi une phase amorphe en quantité plus ou moins importante, phase dont la présence rend évidemment vaine toute tentative d'étude quantitative des proportions respectives des deux phases cristallisées.

Quoi qu'il en soit, l'étude précédente nous a montré :

- Que A n'est jamais obtenu à partir de l'hydrate rose simplement par déshydratation puis réhydratation.

- Que A apparaît si le produit de départ a été préalablement oxydé ou si une oxydation accidentelle se produit au cours du cycle de préparation

- Que A contient très vraisemblablement du Vanadium à un degré d'oxydation supérieur à 4

- Qu'il est malheureusement impossible d'obtenir par une telle technique A seul (nous l'avons toujours obtenu mélangé à l'hydrate rose et probablement à une phase amorphe supplémentaire).

Cette dernière remarque nous a conduit à rechercher d'autres méthodes de préparations de A, méthodes que nous allons maintenant exposer.

III - ESSAIS DE PREPARATION DE A PAR D'AUTRES PROCEDES

Nous avons essayé d'obtenir A par des méthodes très voisines de la précédente, méthodes consistant à faire recuire en présence d'eau à 170° C en ampoules scellées, des mélanges divers de degré d'oxydation moyen du Vanadium supérieur à 4.

Notre but initial était de préparer A à l'état pur et de montrer son individualité cristallographique en vérifiant que l'on obtient toujours la même phase cristalline quel que soit le mélange de départ utilisé.

Nous pensons que dans toutes ces méthodes de préparation du corps A, le processus de génération de celui-ci est le même, c'est pourquoi nous n'avons étudié en détail qu'une méthode d'obtention.

1°/ Essai de préparation du corps A, à partir des mélanges ($V_2 O_4$, $2 H_2 O + V_2 O_5$)

Des mélanges intimes de ($V_2 O_4$, $2 H_2 O + V_2 O_5$) sont recuits en ampoules scellées, en présence d'eau sous vide partiel, pendant 8 heures à la température de 170° C.

Les caractéristiques des phases solides provenant de mélanges de degré d'oxydation moyen croissant sont données ci-dessous :

TABLEAU V

N°	Degré d'oxydation du Vanadium dans les mélanges utilisés	Aspect
1	< 4,01	rose
2	4,04	hétérogène : rose + bleu
3	4,08	bleu
4	4,20	bleu
5	4,32	bleu
6	4,50	bleu - vert

L'étude radiocristallographique a été conduite de la façon suivante :

1/ & 2/ n'ont fait l'objet d'aucun cliché.

En effet, nous cherchions à préparer A seul et il nous a semblé inutile d'étudier de façon détaillée 1/ & 2/ qui contenaient manifestement de l'hydrate de Gain non transformé.

Trois clichés distincts de 3/ ont été développés car il nous a semblé nécessaire de contrôler au moins dans un cas particulier, si les raies de diffraction de A restaient bien identiques à elles-mêmes tant en répartition qu'en intensité.

4/ 5/ & 6/ ont également fait l'objet d'études radiocristallographiques.

Nous analyserons brièvement les résultats obtenus et en déduirons les conclusions auxquelles ils peuvent conduire.

Etude radiocristallographique des produits de degré d'oxydation initial 4,08

Comme nous venons de le dire, trois expériences distinctes ont été réalisées au degré d'oxydation (4,08) et nous ont permis de faire trois clichés distincts.

Dans le tableau VI nous avons fait figurer :

- Les raies caractéristiques de A préparé par A. CARTILLIER ainsi que les intensités "visuelles" correspondantes

- Les raies observées, ainsi que leurs intensités, dans les trois clichés 4,08

TABLEAU VI

Composés au degré d'oxydation du Vanadium 4,08

Caractéristiques de la phase A d'après Cartillier		Clichés obtenus		Valeurs des intensités
I	2 I	I	I	I
5	3,84	6	5	4
4	4,10	6,5	5	4
2	4,75	1	1	
10	6,75	10	10	10
6	7,79	6	5	6
6	8,07	7	6	6
1	8,30	1,5	1	0,5
8	9,03	7	6	7
0,5	9,61		1	
1	10,20	1,5	1	1
3	11,81	4	6	5
3	12,09	6,5	8	6
9	13,17	7,5	9	8
0,5	13,83		1	
2	14,40	2,5	2	1
1	14,80	1,5	1	
2	15,62		2	1
5	15,88	4	6,5	2

On a observé immédiatement :

- Que chaque cliché est identique au cliché A

- Qu'aucune raie appartenant à l'hydrate rose ou à une autre phase inconnue n'apparaît

- Que les clichés restent identiques à eux-mêmes, tant du point de vue répartition que du point de vue intensité, d'une expérience à l'autre.

Il est donc légitime de penser à priori :

- Que nous avons obtenu A pur

- Que ce corps n'est pas un mélange, les clichés de R X restant identiques à eux-mêmes, mais une espèce cristallographique bien définie dont les raies principales sont indiquées Tableau VII.

Nous prendrons par la suite ce tableau comme tableau de référence.

TABLEAU VII

PHASE A	
I	2 1
7	3,85
6	4,10
2	4,75
10	6,75
7	7,79
7	8,07
2	8,30
7	9,03
2	10,20
6	11,81
6,5	12,09
8	13,18
2	14,40
1	14,80
2	15,6
4	15,88

Etude radiocristallographique des produits 4/ 5/ & 6/ de degré d'oxydation supérieur à 4,08

Le produit 4/ de degré d'oxydation 4,20 possède un spectre rigoureusement identique au produit 3/ sans aucune nouvelle raie.

Le produit 5/ de degré d'oxydation 4,32 présente, comme le montre le tableau VIII, à la fois les raies de A et les raies plus importantes de $V_2 O_5$ (signalée par l'indice I). Une raie toutefois (indice 2) de forte intensité n'a pu être identifiée.

TABLEAU VIII

2 1	I	2 1	I
3,85	1	8,78	5
4,15	1	9,02	3
6,78	10	12,11	3
7,05(1)	10	12,70(1)	3
7,60(2)	10	13,18	8
8,15	3	13,42	8

Le produit 6/ de degré d'oxydation 4,50 ne présente plus aucune raie de A, mais les raies les plus importantes de $V_2 O_5$, et un ensemble de raies d'origine inconnue.

L'ensemble des résultats obtenus par l'étude radiocristallographique des corps à divers degrés d'oxydation peut être résumé comme suit :

TABLEAU IX

Degré d'oxydation	Phase cristalline obtenue par analyse aux R. X
4,01	$V_2 O_4$, $2 H_2 O$
4,04	$V_2 O_4$, $2 H_2 O$ - A .
4,08	A
4,20	A
4,32	A - $V_2 O_5$
4,50	$V_2 O_5$ phase inconnue

Le fait le plus remarquable est le suivant :

- Au degré d'oxydation 4,08 du vanadium, nous avons A seul.
- Au degré d'oxydation 4,20 du vanadium, nous avons aussi A seul.

Si l'on suppose que le corps A est pur dans les deux cas, le degré d'oxydation du vanadium dans celui-ci serait soit 4,08, soit 4,20. Or, les clichés de R. X obtenus à 4,08 et à 4,20 sont identiques tant au point de vue répartition qu'intensité ; ceci signifie qu'il n'existe aucune dilatation de maille du réseau, aucun changement dans la répartition des atomes à l'intérieur de celui-ci ou tout simplement que le corps cristallisé A à 4,08 est identique en tous points à celui cristallisé à 4,20.

Dans ces conditions, l'on est obligé de supposer qu'il se trouve avec le corps A, une autre phase amorphe, responsable de la variation du degré d'oxydation moyen du vanadium dans le mélange.

2°/ Autres essais de préparation de la phase A

Nous avons utilisé des mélanges de : trioxyde de vanadium et d'anhydride vanadique, vanadium en poudre et anhydride vanadique à des degrés d'oxydation supérieurs à 4.

Ces mélanges ont été recuits en ampoules scellées, en présence d'eau, sous vide partiel à 180° C.

Les résultats sont consignés dans le tableau X.

TABLEAU X

Natures des mélanges	Temps de recuisson	Degrés d'oxydation	Phase cristalline obtenue
$V_2O_3 + V_2O_5$	24 H	4,16	A
	24 H	4,20	A
$V + V_2O_5$	32 H	4,20	A, raies non identifiées

Une étude plus précise nous a paru inutile car si l'on a :

$$(V_2O_4\ 2H_2O + V_2O_5) \xrightarrow[\text{degré d'oxydation } 4,20]{} \text{phase A + phase amorphe}$$

l'on doit avoir aussi :

$$(V_2O_3 + V_2O_5) \xrightarrow[\text{degré d'oxydation } 4,20]{} \text{phase A + phase amorphe}$$

$$(V + V_2O_5) \xrightarrow[\text{degré d'oxydation } 4,20]{} \text{phase A + phase amorphe}$$

ceci vu la similitude des procédés.

3°/ Préparation à partir de l'hydroxyde vanadeux obtenu par Ducret

Ducret (4) prépare, par réduction à l'acide sulfhydrique d'une suspension d'anhydride vanadique dans l'acide perchlorique et neutralisation à la soude de la solution obtenue, le composé de formule globale $V_2 O_4 , 2 H_2 O$. Celui-ci précipite à pH = 4 tout en s'oxydant si l'on opère à l'air.

Nous avons repris cette expérience sans essayer d'éviter l'oxydation de l'hydroxyde vanadeux.

Le produit obtenu, de forme colloïdale, de couleur brune est recuit en ampoules scellées à 170° C pendant 24 heures après filtration et lavage.

Deux expériences ont été faites avec des produits où le degré d'oxydation du vanadium était 4,10 et 4,16. L'examen radiocristallographique du produit obtenu conduisait à la présence du corps A seul.

Les recherches que nous venons d'exposer ont un aspect positif indiscutable.

Elles ont montré :

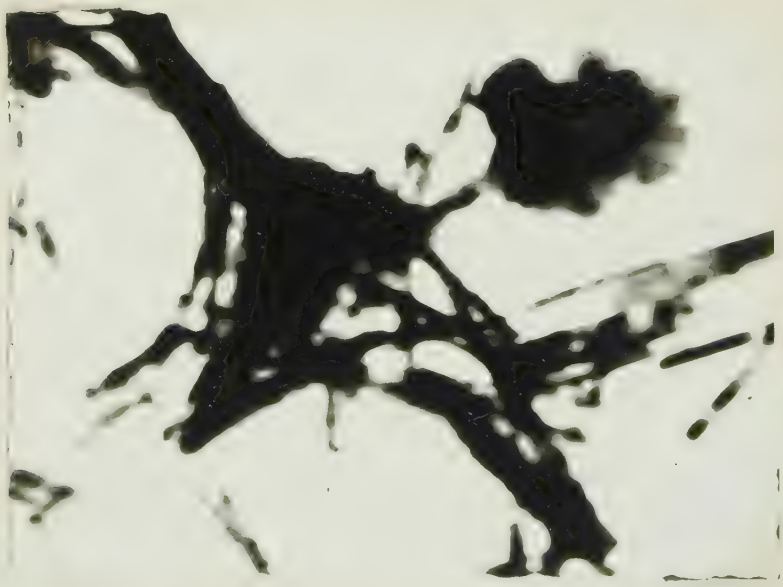
- Que A était une espèce cristallographique bien définie,
- Que son obtention, loin d'être un fait exceptionnel était un phénomène bien général.

En effet, l'on obtient A en utilisant des produits, de départ différents pourvu que le degré d'oxydation moyen du vanadium dans les mélanges soit compris entre certaines limites voisines de 4,08 et 4,20.

Malheureusement, cette même étude a montré que la phase solide obtenue renfermait bien vraisemblablement, outre A, et même lorsque les raies de A sont seules à apparaître sur les clichés, une autre phase non cristallisable dans les conditions opératoires utilisées; l'existence de cette

- Photographie n° 1 -

- Photographie n° 2 -



Nous avons attribué ce résultat négatif au pouvoir séparateur insuffisant du microscope. En conséquence, nous avons utilisé le microscope électronique dont le pouvoir de résolution est d'environ 0,6 millimicron et nous avons pu observer et photographier des cristaux.

Cependant, l'on remarque en déplaçant la préparation que l'allure du produit varie.

Ceci est mis en évidence par les deux photographies ci-jointes. Elles ont été prises sur les produits obtenus par action de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ sur $V_2 O_5$ en ampoules scellées, à un grossissement $g = 45\ 000$ et ont été agrandies différemment.

Sur la photographie n° 1 se trouve un ensemble de bâtonnets rectangulaires se détachant sur un fond uni.

Sur la photographie n° 2 nous distinguons aussi quelques bâtonnets mais ils sont emprisonnés dans une masse floue, ne présentant aucune direction privilégiée.

Nous avons, d'autre part, remarqué que le dihydrate de l'oxyde vanadeux ne donnait rien à ce grossissement. Quant à l'anhydride vanadique, il cristallise dans le système rhomboédrique.

En conséquence, les bâtonnets correspondent à la phase cristalline A, laquelle doit se trouver par endroits englobée dans une autre phase, amorphe à ce grossissement, comme l'indique le cliché (2).

Il est, d'autre part, tout-à-fait naturel que nous n'ayons rien obtenu au microscope ordinaire. En effet, si l'on étudie la photographie n° 1 correspondant au grossissement $g = 45\ 000$ et à un grandissement $G = 2$, nous trouvons que la longueur moyenne des rectangles observés est de l'ordre de 0,2 micron, la largeur moyenne étant de 0,02 micron.

Or, l'on sait que le pouvoir séparateur maximum d'un microscope ordinaire est de 0,2 micron, valeur nettement insuffisante pour distinguer le corps cristallisé A.

Cette étude nous apprend :

- Que le produit est hétérogène à l'échelle sub-microscopique,
- Qu' il existe une phase cristallisée A et une phase amorphe.

2°/ Essai de cristallisation de la phase amorphe

Afin de déterminer si les produits obtenus à partir des mélanges ($V_2 O_4$, $2 H_2 O + V_2 O_5$) au degré d'oxydation moyen 4,08 contiennent une phase amorphe, nous leur avons fait subir une cuisson sous vide à 400° C pendant 7 heures.

L'étude radiocristallographique des produits obtenus atteste la présence du corps A et de VO_2 cristallisé. D'où peut donc provenir le dioxyde de vanadium cristallisé ?

Supposons que VO_2 cristallisé provienne du corps A.

a/ Il est possible de supposer que A se décompose à 400° C en donnant le dioxyde de vanadium et de l'oxygène, soit :

$$V_2 O_x , y H_2 O \longrightarrow V_2 O_4 + \frac{x - 4}{2} O_2 + y H_2 O$$

Mais, dans ce cas, le degré d'oxydation du produit devrait varier, ce qui n'est pas.

b/ Il est aussi possible de supposer que A se dismute,

$$V_2 O_x , y H_2 O \longrightarrow V_2 O_4 + V_2 O_{x'} + y H_2 O$$

x' étant vraisemblablement égal à 5.

Or, l'on sait que dans ces conditions, l'anhydride vanadique est cristallisé, nous devrions donc obtenir son spectre de R. X, ce qui n'est pas.

Le dioxyde de vanadium apparu ne pouvant provenir de A, il se trouve donc dans le produit une autre phase qui ne peut être qu'amorphe d'après l'étude aux R. X. C'est cette phase qui donne par cristallisation à 400° C le dioxyde de vanadium. Il serait intéressant de déterminer le degré d'oxydation du vanadium dans cette phase. Nous reviendrons ultérieurement sur cette question.

Ces études ont cependant un aspect positif, elles aboutissent à la mise en évidence d'une phase amorphe, phase que nous allons maintenant essayer de séparer.

ESSAIS DE SEPARATION DE LA PHASE AMORPHE

Diverses méthodes de séparation ont été envisagées : dissolution sélective, flottation, séparation par différence de densité. Aucune n'a donné de résultats satisfaisants.

N'ayant pu isoler de façon certaine A, à l'état pur, il nous était difficile de déterminer les propriétés physiques et la composition de ce corps.

Il est bien évident que toute mesure de masse volumique, était vaine, et aurait dépendu du mode de préparation. Seul le spectre de rayons X est caractéristique.

Nous allons voir cependant, qu'il est possible d'obtenir indirectement quelques renseignements sur le degré d'oxydation et sur la teneur en eau de ce corps.

Nous examinerons donc successivement :

- Le spectre des rayons X
- Le degré d'oxydation
- La teneur en eau.

Etude physico-chimique indirecte du corps A

Ce spectre ayant déjà été étudié ultérieurement, il s'agit seulement de préciser la nature de la maille élémentaire (l'absence de monocristaux ne permettant manifestement pas de déterminer le motif).

L'examen au microscope électronique suggère une maille quadratique, ce résultat est confirmé par étude aux abaques de Bunn.

Les caractéristiques de la maille sont les suivantes :

$a = 17{,}33$ Å

$c = 6{,}51$ Å

$\frac{c}{a} = 2{,}66$

Nous avons indiqué dans le tableau XI les valeurs de .d obtenues par l'expérience et le calcul. Il est facile de constater la faible différence de ces valeurs et d'évaluer, sauf dans le cas de d petit, la différence relative à 0,5 %.

TABLEAU XI

h k l	d, calculé	d, expérimental
220	6,13	6,13
110	5,69	5,76
211	4,99	4,98
411	3,53	3,51
440	3,066	3,055
530	2,97	2,95
600	2,88	2,87
601	2,64	2,64
422	2,50	2,49
512	2,351	2,351
811	2,04	1,99 (9)
822	1,79	1,83
623	1,70	1,695

Dans l'état actuel de nos connaissances, il est impossible de poursuivre cette étude puisque nous ne connaissons ni la formule de A, ni sa masse volumique.

2°/ Degré d'oxydation

Nous savons d'après les études ultérieures, que A ne peut apparaître qu'à la suite d'une oxydation du dihydrate de l'oxyde vanadeux, nous pensons que le degré d'oxydation moyen du Vanadium dans ce corps est nécessairement supérieur à 4.

D'autre part, nous savons qu'un mélange de

$$(V_2 O_4 , 2 H_2 O + V_2 O_5)$$

au degré d'oxydation moyen 4,50 ne donne plus le corps A : nous sommes donc en mesure de supposer que le degré d'oxydation moyen du Vanadium dans A est inférieur à 4,50.

Aucun résultat expérimental donné précédemment ne permet d'être plus précis. Nous affirmerons donc seulement que le degré d'oxydation moyen du Vanadium dans A est compris entre 4 et 4,50.

3°/ Teneur en eau

La teneur en eau a été appréciée par déshydratation sous vide à la balance Mac Bain (pression résiduelle de l'ordre de 0,1 mm de Hg). Les échantillons étudiés préparés à partir de mélanges $(V_2 O_4 , 2 H_2 O + V_2 O_5)$ sont au degré d'oxydation 4,08. Ils renferment vraisemblablement, comme nous l'avons déjà dit, le corps A et une phase amorphe.

Nous observons :

- Pratiquement aucune déshydratation à des températures inférieures à 170° C,
- Une perte d'eau de l'ordre de 0,30 molécule dans le domaine 250-450° pour deux atomes de vanadium.

Le produit de départ contient donc de l'eau en faible quantité, cette eau est fortement liée.

Si l'on examine aux rayons X les échantillons obtenus après déshydratation, on observe qu'ils possèdent rigoureusement le même spectre de rayons X que le corps A, sauf dans le cas de recuisson à 400° où l'on a en plus du spectre de A, le spectre de $V_2 O_4$ (ceci a déjà été signalé et expliqué).

Or, si l'eau appartenait au corps A, on conçoit mal qu'elle puisse être éliminée sans que le réseau de ce corps soit modifié. Il semble beaucoup plus logique de considérer que A ne renferme pas d'eau et que celle obtenue par déshydratation provient de la phase amorphe.

Il nous a donc paru utile de confirmer cette hypothèse en essayant de préparer le corps A à partir de produits anhydres. Pour cela nous avons fait les expériences suivantes : cuissons en ampoules scellées sous vide de ($V_2 O_4$ amorphe + $V_2 O_5$) au degré d'oxydation 4,08 à différentes températures, pendant 30 heures.

Nous avons utilisé du $V_2 O_5$ et du $V_2 O_4$ amorphe, préparé par déshydratation complète à 200° C de $V_2 O_4$, 2 $H_2 O$ pendant 7 heures, afin de faciliter la réaction. Ces produits ont été préalablement desséchés sous vide en présence d'anhydride phosphorique.

Les résultats obtenus aux rayons X sont les suivants :

- A 300° C, cliché trop flou pour en tirer des renseignements valables.
- A 350° C, spectre donné dans le tableau XII.

Dans celui-ci figure aussi et pour comparaison le spectre du corps A.

TABLEAU XII

($V_2 O_4$ an + $V_2 O_5$) Degré d'oxydation : 4,08 - T 350°		Phase A	
2 1	I	2 1	I
		3,85	7
4,05	0,5	4,10	6
6,75	5	6,75	10
7,18	2		
7,45(1)	10		
		7,79	7
8,05	2	8,07	7
8,95	2		
		9,03	7
9,9(1)	8		
11,28(1)	4		
		11,81	6
		12,09	6,5
12,20	3		
		13,18	8
13,25	3		
14,85(1)	6		

Le cliché du produit obtenu à 350° est formé :

1/ Des raies principales du $V_2 O_4$ avec une répartition correcte des intensités (raies marquées par l'indice 1).

2/ Certaines raies de A (en particulier les deux plus intenses) mais pas toutes. C'est ainsi que les raies 3,85 7,79 11,81 12,09 dont les intensités sont pourtant notables n'apparaissent pas.

3/ Deux raies nouvelles. Nous verrons ultérieurement que ces deux raies sont les plus intenses de la phase isolée par AEBI (5) de composition globale $V_{12}O_{26}$.

Dans une certaine mesure c'est un échec puisque nous n'avons pas vraiment obtenu A, mais dans une autre mesure c'est tout de même un résultat intéressant en ce sens que l'on obtient une phase dont certaines caractéristiques cristallographiques sont voisines de A, et que cette phase doit avoir un rapport avec la phase d'AEBI de composition et de structure bien connues.

C'est pourquoi nous allons maintenant étudier aux R. X, l'évolution des produits obtenus par cuisson de (V_2O_4 amorphe + V_2O_5) (V_2O_3 + V_2O_5) à divers degrés d'oxydation et à des températures variables.

Nous avons d'autre part, jugé intéressant de voir quelles étaient les variations du réseau de A en fonction de la température.

- CHAPITRE II -

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE GENERALE DES OXYDES DE VANADIUM DE DEGRES D'OXYDATION COMPRIS ENTRE 4 ET 5.

RELATIONS AVEC LA PHASE A

* * * * * *

I - INTRODUCTION & HISTORIQUE

Avant de décrire les études systématiques faites, concernant l'action de $V_2 O_4$ sur $V_2 O_5$ dans différentes conditions de température et de composition, et l'évolution de la phase A en fonction de la température, il nous a semblé nécessaire de résumer d'abord l'essentiel des travaux d'AEBI (5).

Par cuisson en ampoules scellées, sous vide, à 600° C, pendant 48 heures, de mélanges de($V_2 O_3$, $V_2 O_5$)à des degrés d'oxydation variables, cet auteur a remarqué que :

- Si le degré d'oxydation moyen est supérieur à 4, même très légèrement, il apparaît des raies nouvelles
- Les raies de $V_2 O_4$ disparaissent progressivement
- Au degré d'oxydation 4,34, il n'y a plus de raies appartenant à $V_2 O_4$, mais un ensemble de raies correspondant à une phase nouvelle que nous conviendrons d'appeler "phase d'AEBI".

Le cliché obtenu par la méthode des poudres est le suivant (Tableau XIII)

TABLEAU XIII

- PHASE D'AEBI -

d	2 l cm	I
3,514	6,74	2
3,47	6,83	1
3,316	7,15	10
3,156	7,52	1
2,96	8,03	5
2,92	8,13	5
2,16	8,94	2
2,48	9,6	8
2,33	10,27	2
1,986	12,16	10
1,83	13,21	2
1,78	13,64	5

Nota : Les valeurs de 2 1 correspondent à

- Une anticathode en cuivre
- Une chambre Seeman-Bohling de circonférence 240 mm.

Ceci, afin de permettre une comparaison avec les clichés que nous avons obtenus.

D'autre part AEBI a préparé un cristal unique, et déterminé la structure cristalline par la méthode de Fourier.

La maille est monoclinique, ses dimensions sont les suivantes : $a = 11,90\ \mathring{A}$, $b = 3,67\ \mathring{A}$, $c = 10,12\ \mathring{A}$, $\beta = 100° 52'$

Son contenu correspond à la formule $V_{12}\ O_{26}$.

Le groupe spatial est $C^3_{2h} - C_{2/m}$.

Chaque atome de Vanadium est entouré d'une façon octaèdrique par l'oxygène. Les différents octaèdres sont reliés en partie par des sommets communs, en partie par des arêtes communes.

Il est intéressant de comparer les raies de diffraction de A avec celles correspondant à la phase d'AEBI (tableau XIV)

TABLEAU XIV

Phase A		Phase d'AEBI	
2 1	I	2 1	I
3,85	7		
4,10	5		
4,75	2		
6,75*	10	6,74	2
		6,83	1
		7,15	10
		7,52	1
7,79	7		
		8,03	5
8,07*	7		
		8,13	5
9,03*	7	8,95	2
		9,6	8
		10,27	2
11,81	6		
12,09*	6,5	12,16	10
13,18*	8	13,21	2

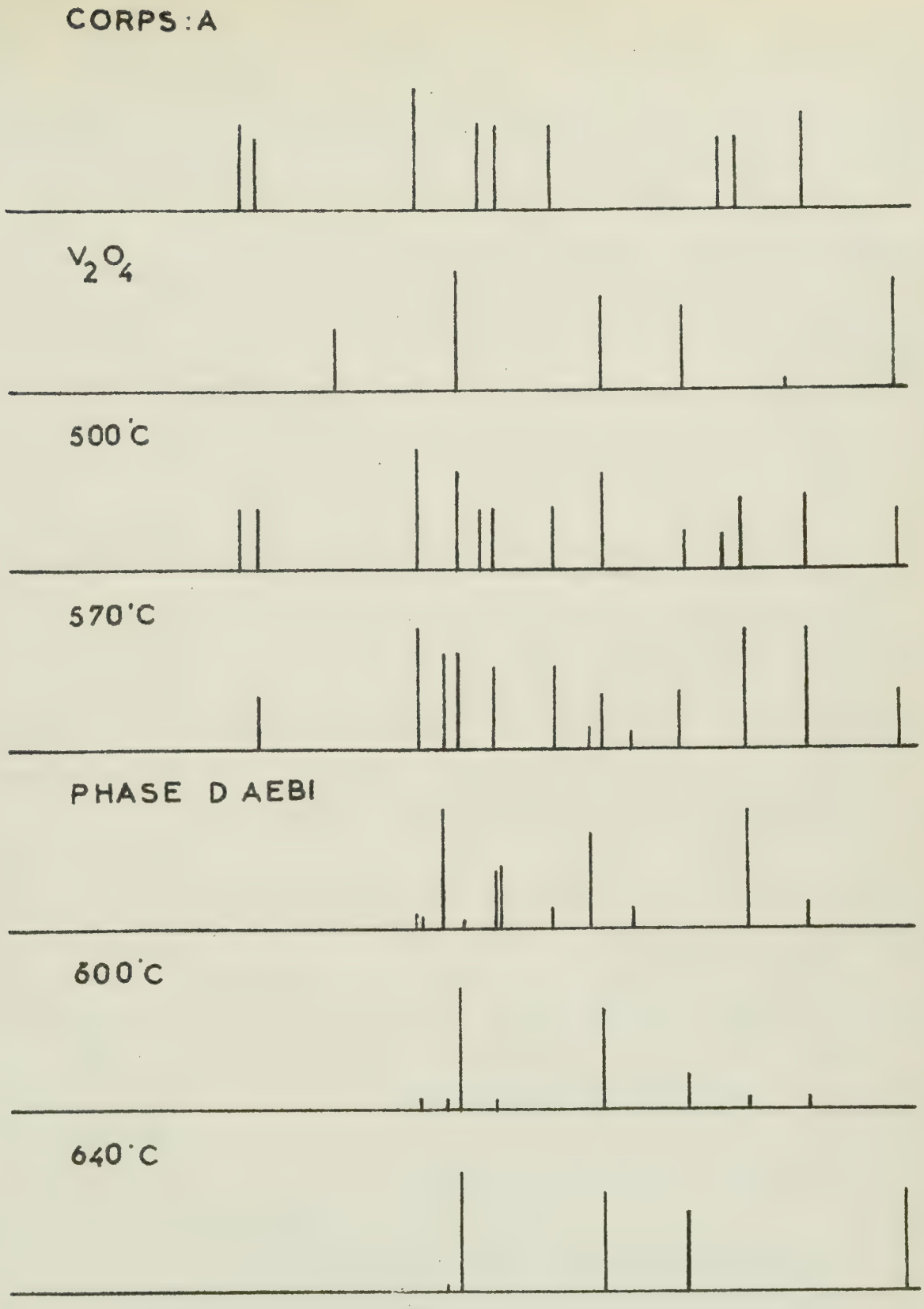
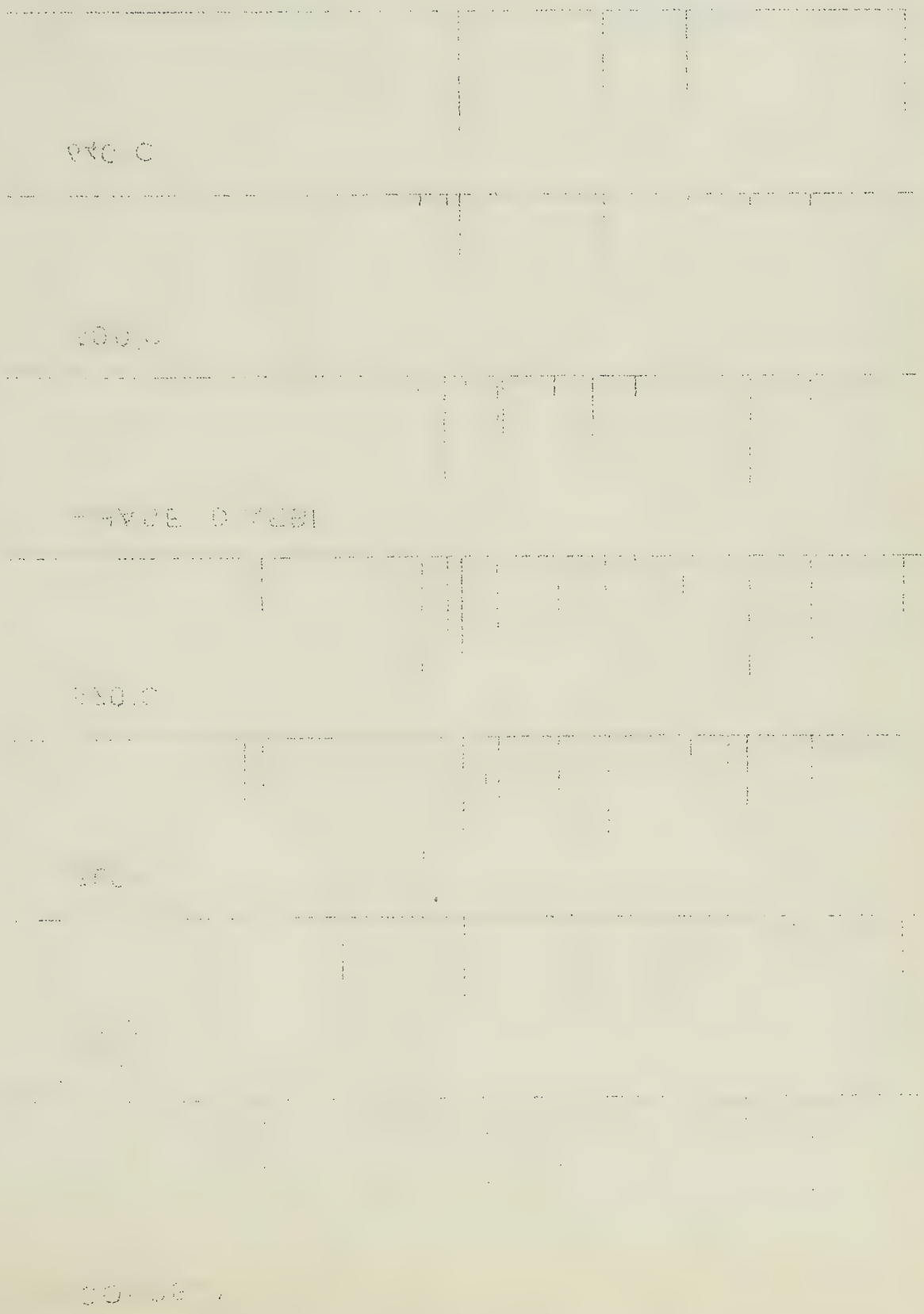


FIG : 3



Les raies pointées d'un astérisque dans le spectre de A correspondent sensiblement à des raies de la phase d'AEBI, mais les valeurs au point de vue répartition des intensités sont nettement différentes.

Nous avons alors pensé que la phase A, qui apparaît elle aussi (chap. I) dès que le degré d'oxydation est supérieur à 4 (préparation : $V_2 O_4$, $2 H_2 O + V_2 O_5$) et qui semble présenter certaines analogies avec la phase d'AEBI, était susceptible de se transformer en cette dernière par cuisson en ampoules scellées sous vide. C'est pourquoi nous avons fait subir à la phase A des cuissons à différentes températures, et avons étudié après chaque expérience le spectre du produit obtenu.

II-ETUDE DE L'EVOLUTION DE A EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Les produits initiaux sont au degré d'oxydation moyen 4,08 et ont été préparés par action de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ sur $V_2 O_5$ à 170° en ampoules scellées. Ces produits contiennent, comme nous l'avons déjà vu, le corps A et une phase amorphe qui cristallise à 400° C en donnant $V_2 O_4$ alors que A reste inchangé. Nous commencerons donc cette étude à une température supérieure à 400° C.

Nous observons pour des cuissons de l'ordre de six à huit heures (fig. 3)

1/ Entre 400° C et 570° C : aucune modification du réseau de la phase A, aucune raie nouvelle, si ce ne sont les raies de $V_2 O_4$ déjà citées.

2/ A 570° C : - les raies pour lesquelles la valeur de 2 l est : 4,10/7,79/11,81/12,09 ont disparu , raies dont les intensités sont d'ailleurs assez élevées dans le cliché de la phase A.

- des raies nouvelles apparaissent, à 7,15/9,6/ 10,30/12,20.

- les raies 8,05/9/13,20 de la phase A ont augmenté d'intensité par rapport au cliché précédent.

3/ A 600° C : une diminution d'intensité très importante des raies de A et des raies nouvelles ; les raies de $V_2 O_4$ étant nettement les plus intenses.

4/ A 640° C : il ne reste plus que $V_2 O_4$

L'interprétation qualitative de ces phénonènes nous amène à constater :

1/ A partir de 400 ° C, une cristallisation de la phase amorphe sous forme de $V_2 O_4$ sans variation du degré d'oxydation (chap.I)

2/ A 570° C, une transformation de la phase A sans variation appréciable du degré d'oxydation.

Si l'on examine le cliché ici obtenu et le compare au cliché indiqué tableau XII, on remarque :

a) que les raies disparues par cuisson de A sont identiques à celles non apparues par action de $V_2 O_4$ amorphe sur $V_2 O_5$ à 350° et que ces raies ne sont pas celles pointées d'un astérisque (tableau XIV)

b) que les raies de A existantes sont identiques à celles apparues par action de $V_2 O_4$ amorphe sur $V_2 O_5$ à 350°, et que ces raies sont voisines de celles de la phase d'AEBI

c) que les raies nouvelles sont des raies de la phase d'AEBI dans les deux cas.

Après cet examen, on serait tenté de conclure à la présence de la phase d'AEBI dans le produit A cuit à 570° C, et dans le produit obtenu par action à 350° C de $V_2 O_4$ sur $V_2 O_5$, au degré d'oxydation 4,08.

Mais, si nous avons à peu près l'ensemble des raies de la phase d'AEBI, leurs intensités ne correspondent pas du tout à celles indiquées par cet auteur. Par exemple : la raie à 6,75 est trop intense par rapport à la raie à 7,18.

De même la raie à 9,6 est beaucoup trop faible par rapport à la raie à 7,18 ou 12,20... etc (voir fig. 3)

Nous parlerons donc de phase α et dirons que

$$\text{Phase A} \xrightarrow{570°} \text{Phase } \alpha$$

sans variation de degré d'oxydation ou

$$\text{Phase A} \xrightarrow{570°} \text{Phase } \alpha + V_2 O_4$$

si le degré d'oxydation de la phase α est supérieur à celui de la phase A - hypothèse que l'on ne saurait éliminer à priori.

3/ Après 570° C, une nette transformation de la phase α en V_2O_4

$$\text{Phase } \alpha \longrightarrow V_2O_4 + O_2$$

Nous n'avons donc jamais vraiment préparé durant ce processus, la phase d'AEBI, la phase α obtenue à 570° C présentant par rapport à celle-ci, des anomalies trop importantes au point de vue intensité, anomalies que l'on retrouve dans le produit résultant de l'action de V_2O_4 amorphe sur V_2O_5 à 350° C.

Il nous a alors semblé intéressant de rechercher de façon systématique les relations possibles entre la phase α et la phase d'AEBI. C'est pourquoi nous avons fait les études suivantes :

Action de V_2O_4 amorphe ou de V_2O_3 sur V_2O_5 à diverses températures, à divers degrés d'oxydation. Nous nous proposions de suivre l'évolution de la phase α en fonction de la température, attendu qu'à 600° C et par ce même processus la phase d'AEBI a été obtenue.

III - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES SYSTEMES - (V_2O_4 , V_2O_5) - (V_2O_3 , V_2O_5)

à diverses températures,
à divers degrés d'oxydation,
et pour un temps de cuisson constant voisin de 48 heures.

Etude à 400° C

Nous avons fait recuire en ampoules scellées, sous vide, à 400° C, les mélanges (V_2O_4 amorphe, V_2O_5) aux degrés d'oxydation moyens suivants : 4,08/ 4,16/ 4,24/ 4,30/ 4,34/ 4,40/ 4,48/ 4,60.
Les clichés obtenus aux R. X sont donnés tableau XV. Ils mettent en évidence trois ensembles de raies correspondant :

1/ Aux raies de V_2O_4

2/ A des raies très voisines de celles de la phase d'AEBI, en position seulement : raies du groupe II. Celles-ci, par suite du rapport constant de leurs intensités, d'une expérience à l'autre correspondent à une phase définie.

3/ A des raies inconnues évoluant de façon identique : raies du groupe III.

Degré d'oxydation	4,08		4,16		4,24		4,30		4,34		4,40		4,60	
	2 1	I	2 1	I	2 1	I	2 1	I	2 1	I	2 1	I	2 1	I
Cr II Gr. III	4,05	0,5	4,05	3	4,05	1	4,05	1	4,02	4	4,05	1		
													4,32	2
			4,75	2	4,75	1	4,75	1	4,72	4	4,75	0,5	4,72	4
											5,25	1	5,30	4
													5,45	4
									5,81	0,5	5,82	1	5,81	6
Gr. III			6,5	0,1	6,5	0,5	6,55	2	6,52	4	6,52	5	6,55	7
Gr. III			6,65	0,1	6,65	0,5	6,65	2	6,65	7	6,65	8	6,65	10
Gr. II	6,78	5	6,75	10	6,76	10	6,78	10	6,78	10	6,77	6	6,80	3
Gr. III													7,01	4
Gr. II	7,20	2	7,17	8	7,15	8	7,17	8	7,18	8	7,17	6		
V_2 04	7,42	10	7,42	10	7,42	3	7,44	2						
Gr. III					7,80	0,5	7,80	0,5	7,81	4	7,80	5	7,85	7
											7,95	3	7,95	7
Gr. II	8,05	1	8,05	4	8,05	3	8,05	3	8,05	5	8,05	1		
											8,12	0,5	8,12	6
													8,38	4
													8,68	2
													8,81	3
Gr. II	8,95	2	8,92	5	8,95	6	8,95	6	8,95	6	8,95	2		
													9,21	2
Gr. III													9,40	6
													9,65	1
													9,80	2
V_2 O_4	9,92	8	9,88	6	9,85	2								
													11,10	2
V_2 O_4	11,30	4	11,25	1										
Gr. II	12,20	3	12,18	6	12,18	7	12,20	7	12,20	9	12,15	5		
Gr. II	13,25	3	13,22	4	13,22	7	13,22	7	13,22	10	13,21	6	13,25	9
Gr. III													13,72	3
													13,88	3
													14,40	3
V_2 O_4	14,85	6	14,82	3	14,85	1								
													15,05	4

TABLEAU XV

Dans le domaine de degré d'oxydation étudié, c'est-à-dire de 4 à 4,60 , nous remarquons :

a/ Du degré d'oxydation 4 au degré d'oxydation 4,34

- Les raies de $V_2 O_4$, lesquelles disparaissent à 4,34
- Les raies du groupe II
- Quelques raies 6,55/ 6,65/ 7,80 qui n'appartiennent pas aux deux ensembles cités ci-dessus.

b/ Du degré d'oxydation 4,34 au degré d'oxydation 4,60, nous avons :

- La disparition des raies du groupe II, inexistantes à 4,48 (nous rappelons qu'à ce même degré d'oxydation nous n'obtenons plus la phase A - Chapitre I)
- L'apparition dès 4,40, d'un ensemble de raies que nous retrouvons à 4,60 , raies formant le groupe III. Les raies à 6,55/ 6,65/7,80 font partie de ce groupe car elles se maintiennent avec des intensités croissantes jusqu'à 4,60.
  D'autre part, certaines raies des groupes III et II se superposent, par exemple : 6,80/ 13,25. Nous n'avons pas cherché à savoir à quelles phases correspondaient les raies du groupe III, certaines s'identifient à celles de $V_2 O_5$, d'autres pas.
  Notons déjà que nous retrouvons les mêmes raies par cuisson de ($V_2 O_3$, $V_2 O_5$) à 400° C.

Quoi qu'il en soit, nous n'avons pas obtenu dans ces conditions, à quelque degré d'oxydation que ce soit, une phase pure, c'est pourquoi nous n'insisterons pas plus sur cette étude.

Le système ($V_2 O_3$, $V_2 O_5$) étudié dans ces conditions n'a pas donné de résultat intéressant.

Etude à 550° C

- Cas de ($V_2 O_4$ + $V_2 O_5$)

Au point de vue degré d'oxydation, cette étude a été faite d'une façon identique à la précédente. Nous retrouvons les trois groupes de raies mentionnés ci-dessous et observons que :

a/ Les raies de $V_2 O_4$ ont aussi complètement disparu à 4,34

b/ Les raies du groupe II apparaissent dès 4,08 ; elles sont seules au degré d'oxydation 4,34 ce qui entraîne la présence d'une phase pure à ce degré d'oxydation; ses caractéristiques sont les suivantes :

TABLEAU XVI

2 1	I
4,05	3
4,75	5
6,80	10
7,19	9
8,06	5
8,98	6
9,55	1
10,30	1
12,20	6
13,25	5

c/ Les raies du groupe III apparaissent ensuite.

- Cas de $(V_2 O_3 + V_2 O_5)$

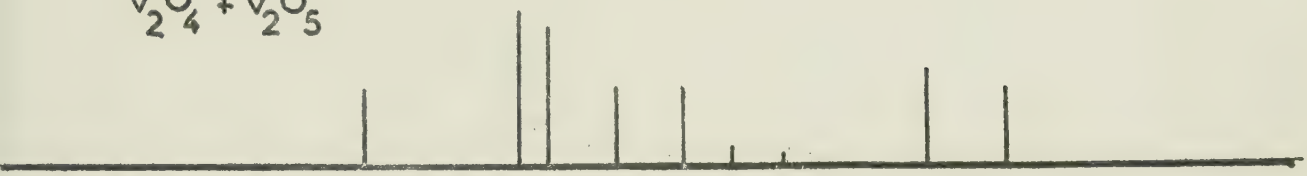
Nous avons obtenu des résultats identiques, nous ne décrirons donc pas les clichés.

La phase pure obtenue à 4,34 présente les caractéristiques suivantes, caractéristiques identiques à celles indiquées tableau XVII.

DEGRE D OXYDATION: 4,34

TEMPERATURE 550 C

$V_2O_4 + V_2O_5$



$V_2O_5 + V_2O_3$

PHASE DAEBİ

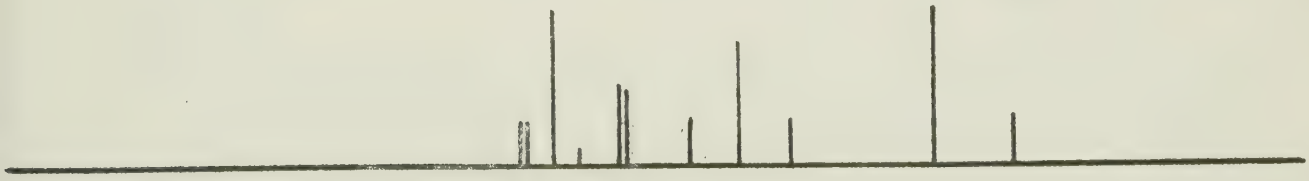
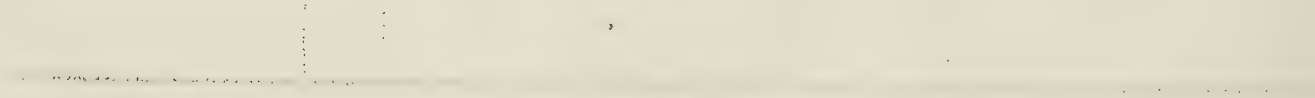
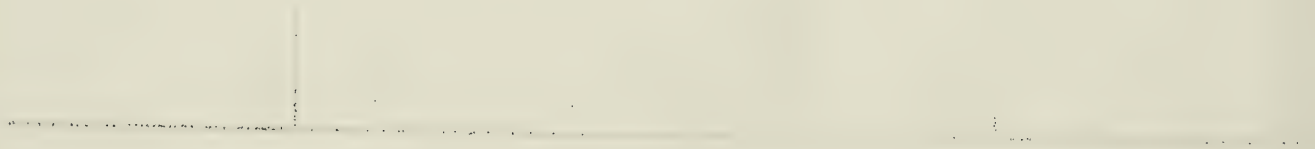


FIG : 4





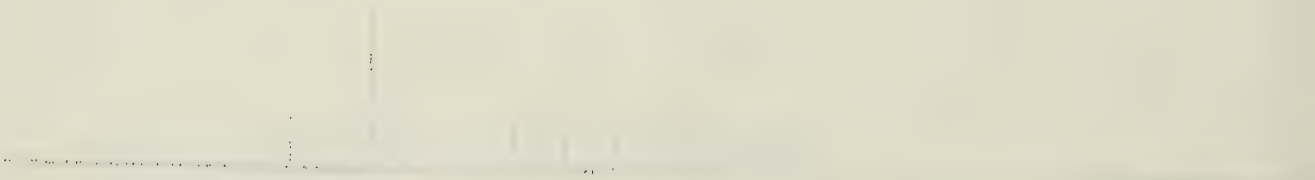


TABLEAU XVII

2 1	I
4,05	3
4,75	4
6,75	10
7,15	8
8,02	4
8,94	7
9,55	2
10,30	1
12,18	7
13,21	7

En conséquence, nous obtenons par ces deux moyens une phase pure au degré d'oxydation 4,34 , que nous conviendrons d'appeler α'

NOTA : L'invariabilité du degré d'oxydation pendant la cuisson a été vérifiée.

Si, maintenant nous comparons cette phase obtenue à 4,34 avec la phase d'AEBI (Fig. 4) nous remarquons sur les clichés, comme nous l'avons déjà dit,

- Une répartition presque identique au point de vue des positions ; il manque cependant dans le spectre de la phase α' trois raies à 7,52/ 8,13/ 6,83
- Des modifications en ce qui concerne la répartition des intensités pour l'ensemble des raies.

Ces anomalies sont assez gênantes, c'est pourquoi d'autres essais ont été effectués avec des refroidissements lents et variés, après cuissons à 550° C. Aucun ne nous a donné des spectres identiques à ceux signalés par AEBI, aucun ne nous a donné de cristal unique. Nous avons cependant obtenu une fois des cristaux suffisamment gros pour être observés au microscope ordinaire (g = 100).

Nous voudrions aussi noter qu'AEBI dit lui-même que "les intensités des raies obtenues par les clichés de poudre sont différentes de celles qui seraient obtenues par un cristal unique".

Comme les répartitions en position dans les clichés obtenus pour la phase α' et la phase donnée par AEBI sont très voisines, il est possible de penser que les réseaux sont les mêmes ; en conséquence il est intéressant de mesurer la densité de la phase α' et de calculer le nombre de groupements $V_{12}O_{26}$ contenus à l'intérieur du volume correspondant à la maille de la phase d'AEBI.

La valeur trouvée est d = 3,12, soit 0,79 groupement $V_{12}O_{26}$ à l'intérieur de la maille de la phase d'AEBI, c'est-à-dire environ quatre groupements pour cinq mailles d'AEBI. Nous pouvons aussi prendre, sans grosse erreur, 0,75 groupement $V_{12}O_{26}$, ce qui donne trois groupements pour quatre mailles d'AEBI.

Remarque : d_{AEBI} = 3,90 - contenu de la maille : un groupement $V_{12}O_{26}$.

Nous verrons ultérieurement l'intérêt de ces résultats.

Quoi qu'il en soit, dans le domaine de température compris entre 400° C et 550° C, nous avons toujours obtenu la phase α'. Il semble intéressant de continuer cette étude à température plus élevée afin de retrouver éventuellement les résultats d'AEBI - ce dernier ayant d'ailleurs opéré à 600° C - et de déterminer le domaine de stabilité de la phase α'. C'est pourquoi nous avons travaillé pour le degré d'oxydation 4,34 à des températures de 610° C et 710° C

- A 610° C se trouvent sur les clichés les raies de la phase α' et les raies de V_2O_4. Le degré d'oxydation du produit obtenu est de 4,20 au lieu de 4,34.

La phase α', pure à 550° C, a donc déjà subi partiellement la décomposition :

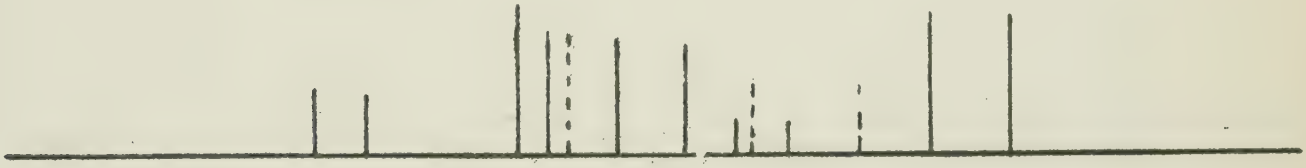
$$V_{12}O_{26} \longrightarrow 6\ V_2O_4 + O_2\uparrow$$

Nous verrons ultérieurement que cela est en accord avec les variations observées par cuisson de la phase A à haute température, et avec l'étude du paragraphe 4, chapitre III.

- A 710° C il n'existe plus aucune raie de la phase α', mais seulement les raies de V_2O_4. La réaction ci-dessus est donc terminée. Nous devons remarquer que nous n'avons jamais observé les raies de V_2O_5, ce qui contredit ANDERSON (8).

PHASE α'

PHASE $\alpha + V_2O_4$



PHASE DAEBI

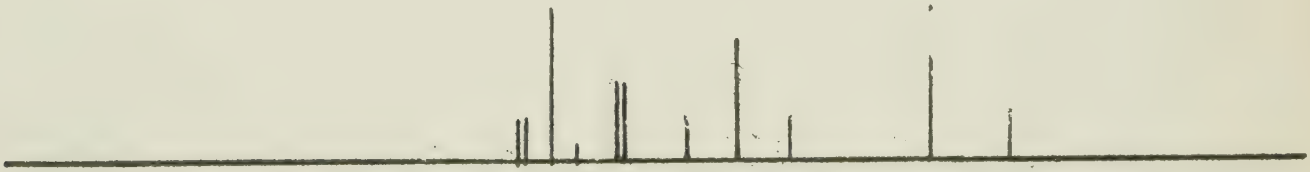


FIG: 5

En conclusion : nous n'avons jamais obtenu la phase d'AEBI telle que celui-ci la présente, mais une autre phase α' ayant le même degré d'oxydation et une analogie très probable de structure.

Cependant cette étude peut avoir un aspect positif si nous revenons à la phase A. En effet, nous savons que si l'on porte cette phase à 570° C, elle donne une phase α sans variation de degré d'oxydation. Cette phase α a comme la phase α' , des clichés très voisins de ceux de la phase d'AEBI au point de vue position des raies, mais différents de ces derniers au point de vue répartition des intensités. Par contre, les phases α et α' ont des répartitions d'intensité à peu près semblables, et il paraît logique d'admettre que ces deux phases sont identiques (fig. 5).
Ceci nous permet de préciser la valeur du degré d'oxydation dans le corps A.

En effet, nous avons deux possibilités :

1/ Phase A $\xrightarrow{570°\ C}$ Phase α

2/ Phase A $\xrightarrow{570°\ C}$ Phase α + V_2O_4

L'étude précédente ne nous permet pas d'affirmer que l'on ait la réaction 1/ plutôt que la réaction 2/. L'hypothèse la plus simple consiste à admettre qu'à une température voisine de 570° C, la phase A évolue en donnant uniquement naissance à la phase α conformément à 1/. C'est ce point de vue que nous prendrons comme hypothèse de travail.
Il est cependant en partie justifié par les constatations suivantes :

Rappelons tout d'abord que par chauffage à 400° C du mélange (corps A + phase amorphe), préparé par action de V_2O_4 , $2H_2O$ sur V_2O_5, nous obtenons un produit dont le spectre de R. X donne les raies de la phase A et celles de V_2O_4.

De plus, nous savons qu'un mélange (V_2O_4 amorphe , V_2O_5) donne dans ces conditions, dès le degré d'oxydation 4,08, un produit dont le spectre possède les raies de la phase α' .

Il est donc possible de poser à priori que la phase amorphe est V_2O_4.
Dans ces conditions nous pouvons écrire, d'après les expériences faites ultérieurement :

$$(V_2O_4 , 2H_2O + V_2O_5)_{\text{degré d'oxydation 4,08}} \longrightarrow A + V_2O_4 \text{ amorphe}$$

$$(V_2O_4 , 2H_2O + V_2O_5)_{\text{degré d'oxydation 4,20}} \longrightarrow A + V_2O_4 \text{ amorphe}$$

Ainsi le degré d'oxydation de A est nécessairement supérieur à 4,20.
Nous avons donc :

1°/ 4,20 < degré d'oxydation de A < 4,50

Cette première conclusion permet de cerner le degré d'oxydation de A ; il aurait théoriquement été possible de continuer des expériences de ce genre et de déterminer ainsi ce degré d'oxydation.
Il faut cependant remarquer que la preuve de cette valeur demanderait à être précisée.

Une expérience a été faite aux R. X en utilisant un étalon interne (KCl) sur les deux échantillons suivants, préparés à partir d'un même produit initial :

- (Phase A + phase amorphe) porté à 540°
- (Phase A + phase amorphe) porté à 570°

La comparaison des deux clichés montre que le rapport des intensités de V_2O_4 aux intensités de KCl, dans l'un ou l'autre des clichés est identique, ce qui détruit l'hypothèse :

Phase A ⟶ Phase α + V_2O_4 et donne

2°/ à A le degré d'oxydation 4,34

Pour plus de certitude, nous aurions dû confirmer cette expérience et étudier la précision de nos méthodes.

Le but de ce chapitre était, nous le rappelons, l'étude des relations possibles sur le plan cristallographique, entre la phase A et la phase d'AEBI.

En fait, nous nous trouvons en possession de trois phases anhydres, identiques au point de vue degré d'oxydation.
Au point de vue cristallographique, le plus facile semble d'établir des relations entre la phase A et la phase α, puis entre la phase α et la phase d'AEBI, ceci

. parce qu'il existe une certaine correspondance en intensité et position entre la plus grande partie des raies des spectres de la phase A et de la phase α (tableau XVIII)

. parce que les raies de la phase α correspondent sensiblement à celles de la phase d'AEBI.

TABLEAU XVIII

Phase A		Phase α	
2 1	I	2 1	I
3,85	7		
4,10	5	4,05	3
4,75	2	4,75	4
6,75	10	6,75	10
		7,18	8,5
7,79	7		
8,07	7	8,06	5
8,30	2		
9	7	8,96	6,5
		9,55	1
11,81	6		
12,09	6,5		
		12,20	7
13,18	8	13,20	6,5

Nous savons, d'après les chartes de BUNN, que la phase A est probablement quadratique avec $a = 17,3$ Å , $c = 6,51$ Å .
Malheureusement une étude semblable de la phase α n'a pas été effectuée, mais la mesure de la densité, déjà signalée, suggère qu'il existe soit 4 groupements $V_{12}O_{26}$ pour 5 mailles d'AEBI, soit 3 groupements pour 4 mailles d'AEBI, c'est-à-dire que la maille α est soit 5 fois, soit 4 fois celle d'AEBI. Nous savons aussi que cette dernière maille est monoclinique avec $a = 11,9$ Å , $b = 3,67$ Å , $c = 10,12$ Å , $\beta = 100° 5$ et il est facile de remarquer qu'elle a deux côtés a et c presque égaux avec un angle de 100°.

Si nous la supposons quadratique ($a = 11$ Å , $b = 3{,}67$ Å), l'on constate de suite que ses dimensions sont presque moitié de celles de A, c'est-à-dire que son volume est le huitième de celui de A.

Si, d'autre part, nous prenons pour la phase α la deuxième possibilité, la maille de celle-ci est la moitié de la maille A.

En résumé, nous obtenons, en prenant le volume de la maille d'AEBI comme volume unité :

- Volume de la maille A = 8
- Volume de la maille α = 4
- Volume de la maille d'AEBI = 1

Ces hypothèses expliquent qu'il existe toujours dans les spectres de R. X des phases A, α, et d'AEBI des raies identiques ou presque, en position (conservation de certains plans reticulaires).

D'autre part, le passage de la maille A à la maille α correspond à une diminution de volume de moitié ; ceci peut s'expliquer en supposant que quelques atomes seulement du motif de la maille A changent de position en augmentant la symétrie du système.
Ainsi, l'on peut retrouver des spectres avec des répartitions identiques en position et intensité, et ayant seulement quelques raies en moins ou en plus. C'est ce que l'on obtient par comparaison des spectres de A et de α (tableau XVIII).

Quant au passage hypothétique de la phase α à la phase d'AEBI, il ne pourrait se faire qu'avec un remaniement interne important, allant aussi dans le sens d'une augmentation de la symétrie du système.

L'ensemble de ces études ne peut être actuellement précisé par suite de l'absence de monocristaux ; il semble cependant possible d'espérer en obtenir dans le cas de la phase α ce qui est beaucoup plus problématique pour la phase A.

* * * * * *

- CHAPITRE III -

ETUDE DE L'OXYDATION DU DIHYDRATE

DE L'OXYDE VANADEUX

* * * * *

Comme nous l'avons signalé dans l'introduction, les études faites dans les chapîtres I et II avaient pour but une meilleure compréhension du phénomène de l'oxydation.

En effet, CARTILLIER (1) avait remarqué que le corps A s'obtenait par recuisson en ampoules scellées des produits oxydés du dihydrate de l'oxyde vanadeux, nous voulions tout d'abord déterminer quelles étaient les caractéristiques de ce corps.

Il nous est donc possible maintenant d'étudier l'oxydation du dihydrate de l'oxyde vanadeux.

HISTORIQUE

GAIN (2) avait observé que le dihydrate de l'oxyde vanadeux abandonné à l'air perd lentement sa teinte lilas pour devenir brun puis vert olive. L'étude du produit vert lui fit penser qu'il s'agissait d'une variété allotropique du dihydrate de l'oxyde vanadeux.

PARISI (6) reprit les expériences de GAIN et trouva les phénomènes décrits par cet auteur, mais il les interpréta différemment. En effet, pour PARISI, le changement de teinte est dû à une oxydation lente de l'échantillon de départ, oxydation qui avait échappé à GAIN à cause de la méthode d'analyse utilisée par celui-ci.

GAIN ne détermine pas le degré d'oxydation du Vanadium, mais oxyde ce corps en V^{+5} par l'eau de Brome, puis dose gravimétriquement V^{+5} à l'état de V_2O_5. Une oxydation éventuelle du corps de départ ne saurait ainsi être mise en évidence. PARISI, au contraire, utilise la méthode classique de dosage manganimétrique qui permet de mettre en évidence une oxydation éventuelle.

Toutefois, les expériences décrites par PARISI sont nettement insuffisantes et les résultats quelque peu contradictoires. C'est pourquoi CARTILLIER avait repris une étude qualitative de ce phénomène, étude résumée par quelques essais types.

$V_2 O_4$, $2 H_2 O$ frais placé dans un tube scellé sous vide

$V_2 O_4$, $2 H_2 O$ " " en présence d'oxygène sec

$V_2 O_4$, $2 H_2 O$ " " en présence d'oxygène humide

$V_2 O_4$, $2 H_2 O$ " " en présence d'air sec

$V_2 O_4$, $2 H_2 O$ " " en présence d'air humide

Les résultats de ces expériences avaient suggéré à l'auteur les remarques suivantes :

1/ Il faut de l'oxygène pour que le changement de teinte caractéristique apparaise.

2/ La pression partielle d'oxygène joue un rôle important sur la vitesse de transformation.

3/ La présence d'oxygène n'est cependant pas suffisante pour provoquer celle-ci.

Il faut aussi qu'il existe dans l'atmosphère gazeuse une certaine tension de vapeur d'eau.

Par un dosage manganimétrique des produits obtenus il avait, d'autre part, montré que ce changement de teinte correspondait effectivement à une oxydation.

Ces quelques observations nous ont été fort utiles dans la suite de notre travail, travail dont les buts étaient essentiellement l'étude et l'interprétation des mécanismes de l'oxydation.

Il nous fallait donc mettre au point une méthode permettant d'obtenir de façon suffisamment rapide des échantillons à des degrés d'oxydation variés, échantillons qui serviraient de matière première à l'étude physico-chimique ultérieure.

Notre plan sera donc le suivant :

I - Etude de l'influence de l'oxygène et de la vapeur d'eau sur la vitesse d'oxydation dans le but d'obtenir une oxydation suffisamment rapide.

II- Etude physico-chimique des produits oxydés.
Cette étude comprend :

- Une étude radiocristallographique
- Une étude de l'évolution de la quantité d'eau et de la déshydratation en isotherme afin d'interpréter le mécanisme de l'oxydation
- Une étude de la perte en oxygène des produits en fonction de la température
- Une étude spectroscopique I. R.

I - INFLUENCE DE DIVERS FACTEURS SUR LA VITESSE D'OXYDATION, application à une méthode de préparation des produits oxydés.

Il ne s'agit pas d'une étude cinétique détaillée, le phénomène d'oxydation étant probablement trop complexe, mais d'une étude préalable destinée à se placer dans des conditions telles que l'oxydation soit rapide.

1°/ Influence de la tension de vapeur d'eau

En accord avec les observations de CARTILLIER, nous pensons qu'en l'absence de vapeur d'eau le dihydrate de l'oxyde vanadeux ne peut s'oxyder. Cependant, si on laisse dans un tube scellé et préalablement séché du $V_2 O_4 , 2 H_2 O$ sec en présence d'air sec on observe au bout de quelques années un changement de teinte du lilas au brun et même dans un cas du lilas au vert. Ce phénomène quelque peu contradictoire, provient peut-être d'un séchage insuffisant.

L'étude de l'influence de la tension de vapeur d'eau sur la vitesse d'oxydation a été faite dans ces conditions :

Expérience (1) : P_{O_2} = 150 mm — Expérience (2) : P_{O_2} = 150 mm
h = 10 mm h = 18 mm

P_{O_2} = pression partielle d'oxygène

h = tension de vapeur d'eau

et a donné les résultats qui suivent :

TABLEAU XXI

	Expérience 1	Expérience 2
Degré d'oxydation	4,14	4,14
Temps	4 mois	15 jours

Ces résultats sont intéressants : ils montrent que la vitesse d'oxydation augmente d'une façon importante en fonction de la tension de vapeur d'eau.

2°/ Influence de la pression partielle d'oxygène

Il est assez intuitif de penser que la vitesse d'oxydation croît en fonction de la pression partielle d'oxygène. CARTILLIER l'avait déjà montré et nous l'avons simplement vérifié. Pour ce faire, nous avons réalisé les deux expériences suivantes :

- Oxydation de $V_2 O_4$, 2 $H_2 O$ sous P_{O_2} = 150 mm
h = 18 mm

(Exp. 2)

- Oxydation de $V_2 O_4$, 2 $H_2 O$ frais sous P_{O_2} = 760 mm
h = 18 mm

(Exp. 3)

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau XXII

TABLEAU XXII

	Exp. 2	Exp. 3
Degré d'oxydation	4,14	4,14
Temps	15 jours	3 jours

La conclusion normale de ces expériences (1) (2) (3) est que la vitesse d'oxydation est une fonction croissante de la pression partielle d'oxygène et de la tension de vapeur d'eau à une température déterminée.

Si d'autre part, nous n'avons pas étudié le facteur température, c'était pour éviter la superposition éventuelle d'une déshydratation et d'une oxydation. En effet, l'on sait d'après les études faites par CARTILLIER que $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ commence à se déshydrater dès 60° C. Nous avons donc toujours opéré à 20°.

Nous avons aussi remarqué que le facteur pH ne semblait pas avoir d'influence dans un domaine compris entre 6 et 1.

3°/ Application à une méthode d'obtention rapide des produits oxydés.

Nous avons montré que la vitesse d'oxydation croît avec la tension de vapeur d'eau, par extrapolation nous pouvons penser que cette vitesse est maximum en présence d'eau liquide pour des conditions de température et de pression d'oxygène données.

C'est pourquoi, nous avons essayé de réaliser le triple contact eau liquide/oxygène/produit. Pour cela nous avons tout d'abord mis du dihydrate de l'oxyde vanadeux en suspension dans de l'eau distillée agitée par un courant d'oxygène. Ainsi le triple contact existe mais le résultat est très mauvais, sans doute parce que le contact corps-oxygène se fait mal. Pour l'améliorer nous avons alors mis le produit en couche mince sur du verre fritté humecté d'eau : l'ensemble se trouvant dans une atmosphère contenant de l'oxygène.

Les observations faites concernant l'aspect de l'échantillon sont les suivantes :

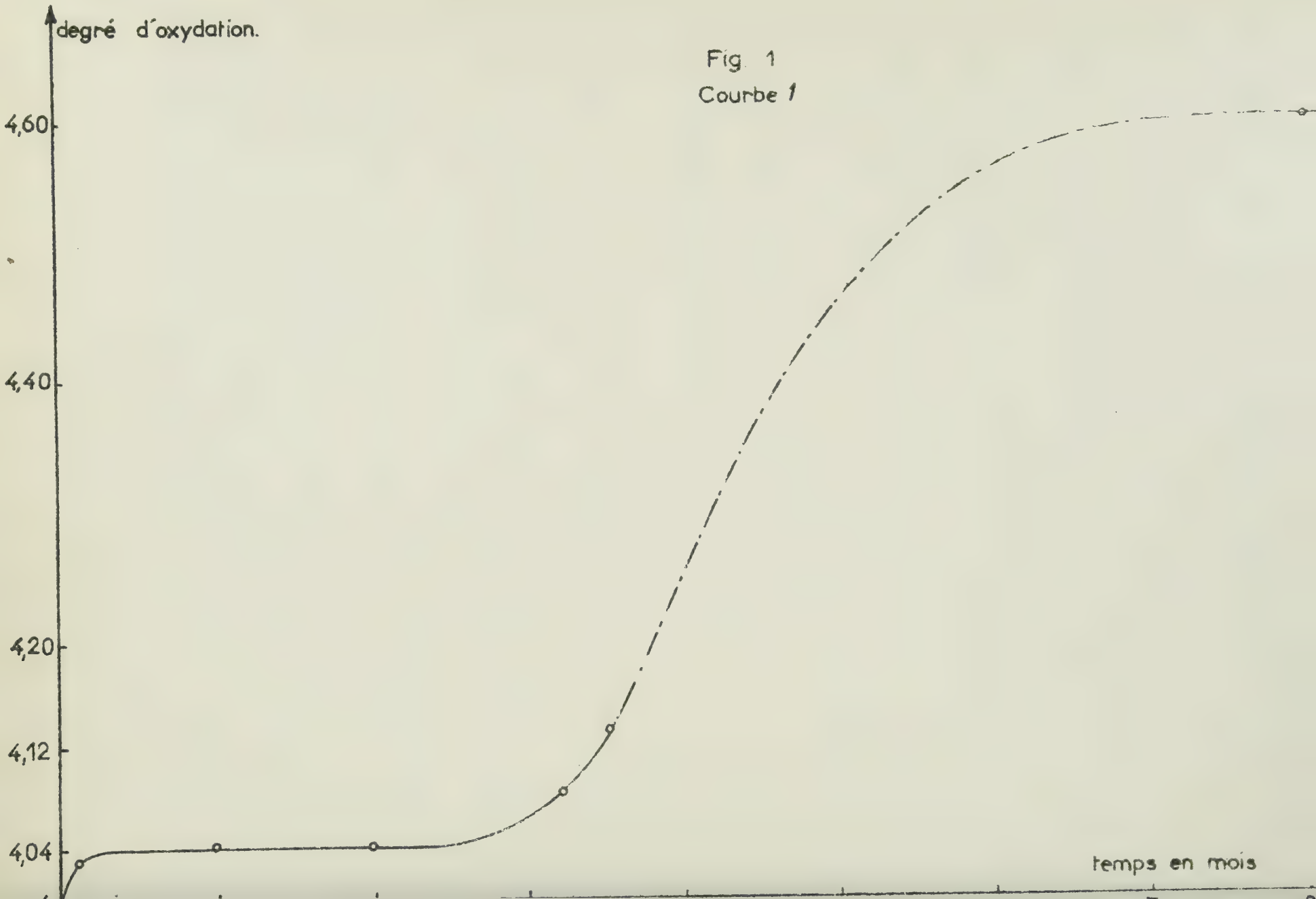


Fig. 1
Courbe 1

Le premier jour le produit prend une teinte d'ensemble brune, de même le second jour. Le troisième jour la pellicule superficielle a une teinte verte mais les couches plus profondes sont toujours brunes. Le produit hétérogène ainsi obtenu est homogénéisé par broyage et placé à nouveau sur verre fritté. Au bout de cinq jours environ, on observe une teinte verte uniforme, ce qui ne prouve d'ailleurs pas que l'échantillon est homogène. Il peut fort bien se faire que chaque grain soit recouvert d'une couche oxydée et que le phénonène n'ait pas eu lieu dans les régions internes (nous verrons ultérieurement des arguments appuyant cette façon de voir).

Le degré d'oxydation moyen obtenu au bout de ce temps est d'environ 4,10 ; la méthode précédente permet donc d'obtenir, dans un délai relativement bref, une gamme complète d'échantillons dont le degré d'oxydation varie de 4 à 4,10.

Il était intéressant de préciser davantage comment variait le degré d'oxydation moyen en fonction du temps.

Deux séries d'expériences ont été faites :

- L'une concernant des produits abandonnés à l'atmosphère de la salle Cbe (1) - Fig. (1)
- L'autre des produits oxydés par la technique décrite ci-dessus Cbe (2) - Fig. (1 bis).

L'on observe Cbe (1) - Fig. (1) :

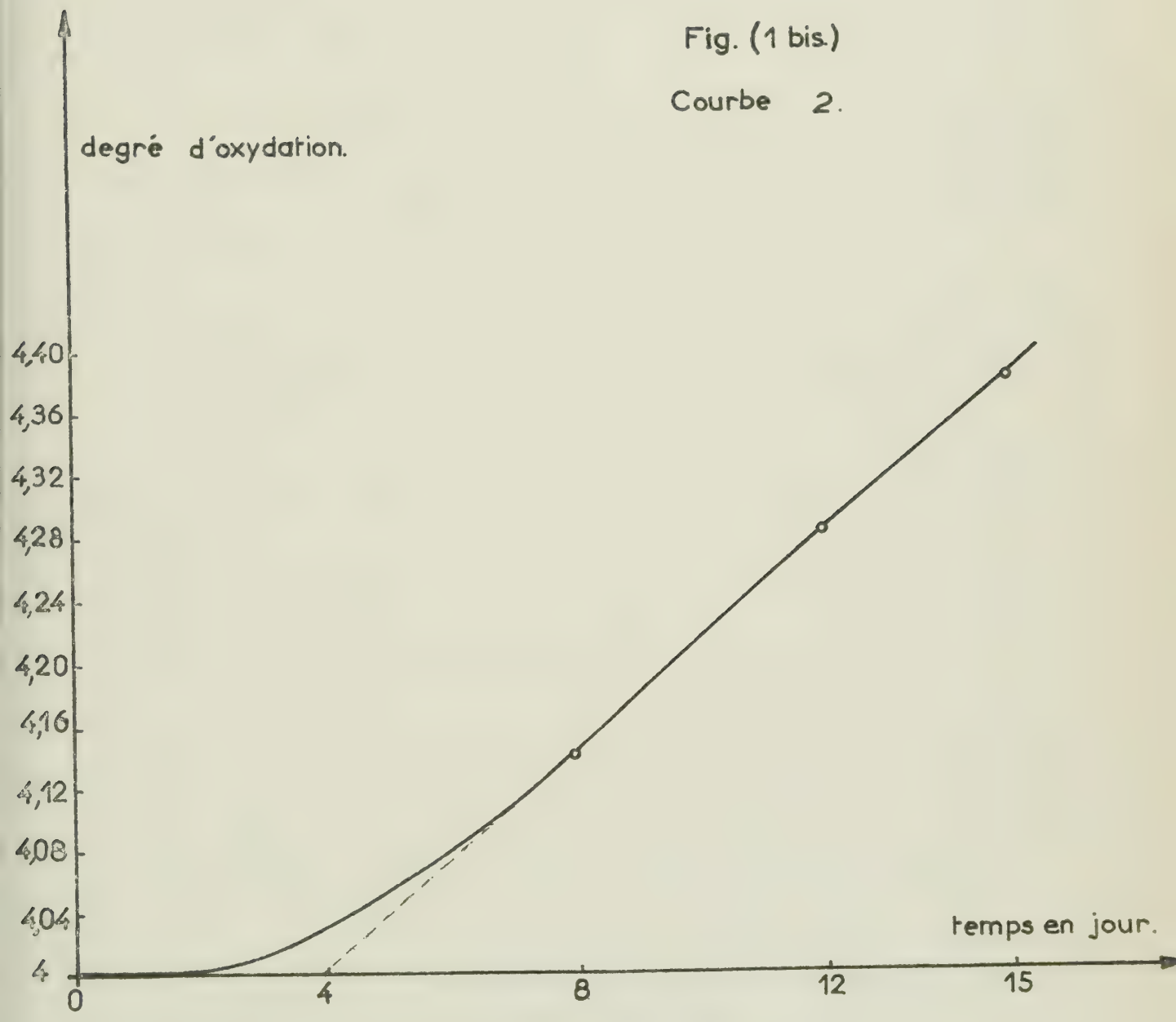
- Un brusque passage du degré d'oxydation 4 au degré d'oxydation 4,04
- Un palier d'environ deux mois, au degré d'oxydation 4,04
- A nouveau, une augmentation de la vitesse d'oxydation.

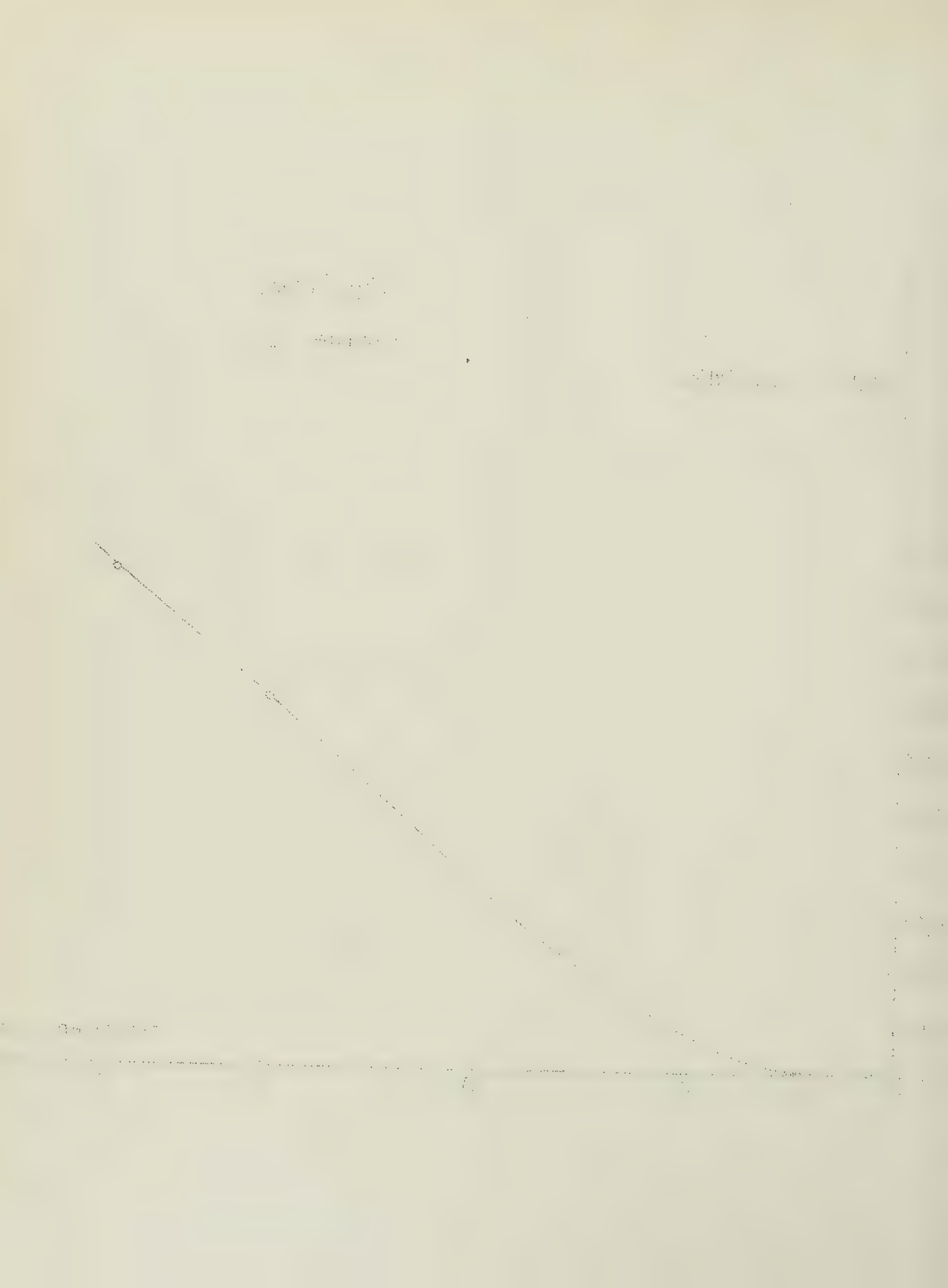
Nous n'avons pas continué d'une façon précise cette étude, mais nous pouvons cependant faire quelques remarques :

- Le degré d'oxydation du produit est de 4,60 au bout de 8 mois seulement
- Le passage du degré d'oxydation 4,60 au degré d'oxydation 4,80 se fait très lentement

Fig. (1 bis.)

Courbe 2.





- Le degré d'oxydation 4,80 ou 4,84 n'a jamais été dépassé dans ces conditions, même au bout d'un temps très long (deux ans).

Si l'on essaie de continuer la Cbe (1) après le degré d'oxydation 4,14 (pointillé), on constate qu'entre 4,20 et 4,60 il doit exister un point d'inflexion, ce qui signifie qu'entre 4,20 et 4,60 la vitesse passe par un maximun. Cette vitesse est déjà très faible au degré d'oxydation 4,60, elle est pratiquement nulle à 4,80.

Dans le cas de la Cbe (2) la vitesse d'oxydation semble être constante tout au moins du degré d'oxydation 4,08 à 4,38. Entre 4 et 4,08 il ne nous est pas possible de dire, compte tenu du manque de points, si l'on a un phénomène identique à celui observé Cbe (1).

Nous donnerons une interprétation possible de ces courbes à la fin de notre travail, courbes que nous n'avons pas précisées davantage, le but de cette première étude étant l'obtention de produits oxydés.

Nous voudrions maintenant, avant d'aborder l'étude physico-chimique, faire quelques remarques relatives à l'hétérogénéité des produits oxydés.
Si l'on dissout $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ dans l'acide sulfurique 2 N, l'on obtient à froid une solution bleue, limpide.
Si l'on prend maintenant les produits oxydés, l'on obtient :

- Une dissolution totale assez rapide pour les degrés d'oxydation compris entre 4 et 4,50. La couleur de la solution varie du bleu au bleu-vert. L'on remarque aussi que la dissolution est graduelle, c'est-à-dire que l'on a tout d'abord une solution bleue, ensuite se dissolvent des particules vertes, restées au fond du bécher. La solution prend alors sa teinte bleu-vert.

- Une dissolution totale beaucoup plus lente des produits dont le degré d'oxydation est supérieur à 4,50. Au début, on observe une solution verte et des flocons bruns, lesquels disparaissent totalement au bout de quelques heures.

Nous pensions qu'il s'agissait là de $V_2 O_5$ et que sa disparition apparente était due à la formation de sols colloïdaux. Nous avons alors essayé d'isoler une quantité suffisamment importante de ces flocons bruns afin de pouvoir en faire l'analyse. Pour cela nous avons traité à chaud dans $H_2 SO_4$

concentré, du produit oxydé en grande quantité : ainsi nous avons pu obtenir suffisamment de corps brun pour le doser. La valeur du degré d'oxydation est ,5 , ce qui confirme l'hypothèse précédente.

Après l'étude de la dissolution des produits dans $H_2 SO_4$ 2 N, nous noterons quelques résultats intéressants relatifs à l'étude du comportement en présence d'eau distillée.

- Tout d'abord $V_2 O_4$, 2 $H_2 O$ donne un liquide surnageant incolore. La solubilité apparaît très faible, en accord avec les résultats de DUCRET (4)

- Les produits de degré d'oxydation compris entre 4,04-4,60 donnent aussitôt un liquide surnageant jaune sans que l'on puisse observer des particules solides à l'oeil nu. L'examen microscopique montre cependant qu'il ne s'agit pas d'une solution vraie. On observe au microscope un ensemble de particules qui se déplacent et grossissent attendu que l'on voit, au bout d'une heure ou plus, à l'oeil nu, des flocons verts.

- Au degré d'oxydation plus élevé, à 4,80 par exemple, le liquide surnageant n'est plus limpide. La couleur est vert-jaune. L'on voit, à l'oeil, des flocons verts en suspension.Donc, en aucun cas, il ne s'agit de solution vraie mais de suspension de particules visibles au microscope et de solution colloïdale.

L'on a déterminé le degré d'oxydation de ce liquide jaune en utilisant un échantillon solide de degré d'oxydation 4,40. La valeur obtenue est 4,60. Le liquide jaune instable donne après de nombreuses filtrations un liquide jaune stable dont le degré d'oxydation serait probablement 5.

Si d'autre part, l'on étudie les variations possibles de pH et de conductibilité du liquide se trouvant au-dessus des produits solides, on constate :

- Que pH et conductibilité restent à peu près fixes entre les degrés d'oxydation 4 et 4,40
- Qu'après le degré d'oxydation 4,40, le pH diminue et la conductibilité augmente.

Ces quelques remarques sont assez probantes, en ce qui concerne l'hétérogénéité des produits oxydés. Tout d'abord l'on a mis en évidence des flocons bruns de degré d'oxydation 5 pour un degré d'oxydation moyen, supérieur ou égal à 4,50 , puis l'on a remarqué que le liquide jaune au-dessus des échantillons solides a un degré d'oxydation supérieur à celui du produit de départ. Quant à la diminution de pH, elle est en accord avec la formation de sols vanadiques.

II - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES PRODUITS OXYDES

Nous avons tout d'abord fait cette étude sur des produits non recuits.

Du degré d'oxydation 4 au degré d'oxydation 4,14, on observe le spectre de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$.

Les raies de celui-ci disparaissent ensuite progressivement, à 4,43 il ne reste que la raie d'intensité 10 de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$.

Au degré d'oxydation 4,80, on n'observe aucune raie sur les clichés. Il y a donc, au cours de l'oxydation, disparition progressive de la structure cristalline du dihydrate de l'oxyde vanadeux au profit de produits amorphes.

Mais si la présence de produits amorphes semble évidente pour les forts degrés d'oxydation, elle l'est aussi pour des produits moins oxydés. En effet, le dihydrate de l'oxyde vanadeux est un corps dont le degré d'oxydation est + 4 : ainsi les produits obtenus au degré d'oxydation 4,14 , dont les spectres sont identiques au rose, ne peuvent être qu'un mélange de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ et d'un substrat amorphe contenant l'oxygène. Ce substrat amorphe ne nous donne pas d'anneaux diffus, probablement parce que le fond continu est trop intense.

L'oxydation de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ donne donc naissance à une (ou plusieurs) phase amorphe et les corps oxydés sont constitués par un mélange hétérogène de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ non oxydé et de substrat amorphe jusqu'à un degré d'oxydation voisin de 4,45, ensuite nous avons seulement des produits amorphes.

Aucun renseignement complémentaire ne peut être obtenu par cette voie sur le substrat amorphe et son évolution au cours de l'oxydation. Nous avons pensé qu'un moyen d'étude intéressant consisterait à recuire les produits oxydés dans l'eau, afin de cristalliser partiellement au moins le substrat amorphe.

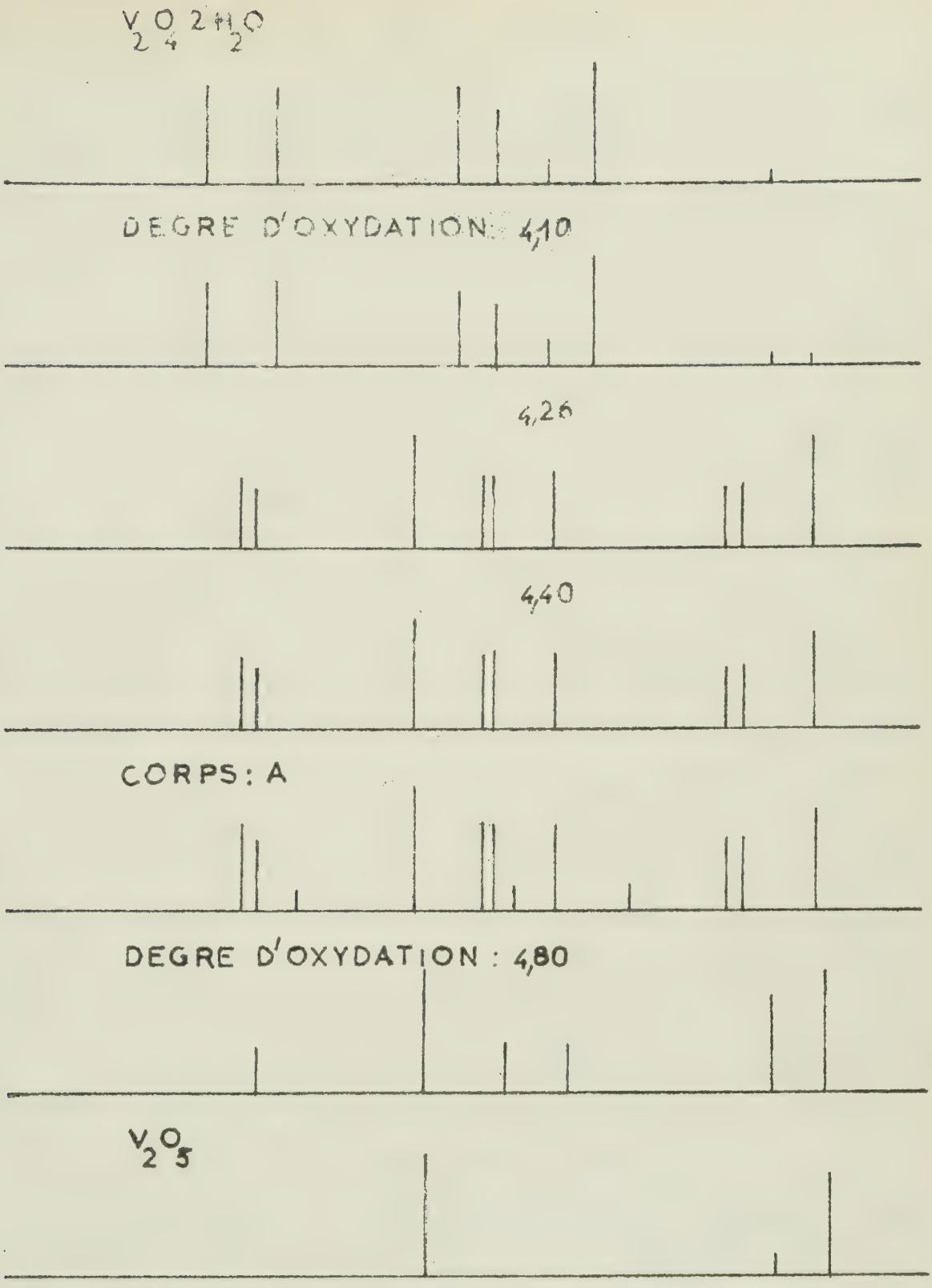

$V_2O_4 2H_2O$
DEGRE D'OXYDATION: 4,10
4,26
4,40
CORPS: A
DEGRE D'OXYDATION : 4,80
V_2O_5

FIG : 2

Les échantillons ont donc été recuits à 180° C durant 8 heures, en ampoules scellées. Toutes les précautions ont été prises pour éviter une oxydation en cours de route : eau préalablement dégazée, remplissage sous vide. Dans ces conditions, la phase aqueuse reste limpide et les phases solides sont rassemblées en fin d'expérience au fond du tube.

L'étude radiocristallographique a été faite sur les échantillons suivants (voir Fig. 2).

1/ $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ fraîchement préparé : le spectre coïncide avec celui de la phase de départ (nous le savions déjà, il s'agissait d'une simple vérification).

2/ Echantillon de degré d'oxydation moyen 4,10.

Le spectre est absolument identique au spectre de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ en plus deux raies très faibles à 6,75/13,20 raies du corps A. Ces résultats semblent en désaccord avec ceux obtenus chapitre I, nous y reviendrons plus tard afin d'en donner une explication.

3/ Echantillon au degré d'oxydation moyen 4,26.

Toutes les raies du spectre de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ ont disparu, sauf la plus intense. Ce corps n'existe donc plus qu'à l'état de traces. Ceci appelle une remarque : il semble que la proportion de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ non transformé soit plus faible, pour le même degré d'oxydation moyen, dans les échantillons recuits que dans les échantillons non recuits (rappelons qu'au degré d'oxydation 4,43 on observait encore dans les échantillons non recuits la raie la plus intense de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$).

Par contre, on observe des raies nouvelles, l'ensemble coïncidant parfaitement avec le spectre de la phase A.

4/ Echantillon au degré d'oxydation moyen 4,40.

On obtient le même spe ctre qu'au degré d'oxydation 4,26, c'est-à-dire le spectre de la phase A.

5/ Echantillon au degré d'oxydation 4,80.

Au degré d'oxydation 4,80 l'on observe un spectre déterminé, spectre que nous comparerons à celui de $V_2 O_5$ et $V_2 O_5$, $H_2 O$ (rappelons que nous avons prouvé l'existence de $V_2 O_5$, $x H_2 O$ à ce degré d'oxydation).

TABLEAU XXIII

Degré d'oxydation moyen 4,80		V_2O_5		V_2O_5, H_2O	
2 1	I	2 1	I	2 1	I
				4,04	8
4,1	8	4,15	8		
				4,69	6
				5,39	3,5
		5,45	8		
				5,49	3,5
		5,8	5		
				6,2	5,5
				6,66	6,5
6,85	10				
		7	10		
				7,36	10
				7,84	4
8,2	4				
				8,22	8
		8,30	9		
		8,65	5	8,61	4
				8,96	4
9,2	4	9,2	8	9,24	4
		9,65	1	9,6	6
				10	4
				10,86	8
				10,9	8
		11	2		
		11,25	1		
		12,25	5		
12,55	8				
		12,75	7	12,70	7
		13,10	2		
13,40	10			13,40	4,5
		13,80	8		
16,35	8				
		16,45	2		

Si l'on étudie ce tableau l'on remarque que le spectre du produit au degré d'oxydation moyen 4,80 ne correspond ni à celui de $V_2 O_5$ ni à celui de $V_2 O_5$, $H_2 O$.

La comparaison des clichés montre que les écarts entre certaines raies, bien que faibles, sont supérieurs aux erreurs d'expériences.

Nous avons ensuite essayé de préparer une phase de caractéristiques spectrales identiques à celles de l'échantillon étudié, par la méthode suivante :

- Précipitation d'acide vanadique par acidification à l'ébullition d'une solution de métavanadate d'ammonium
- Recuisson en ampoules scellées à 180° pendant 7 heures du produit de formule brute $V_2 O_5$.

Le cliché obtenu est le suivant :

TABLEAU XXIV

2 1	I
6,81	5
12,6	3
13,50	5
16,3	4

L'ensemble de ces 4 raies, au point de vue position et même au point de vue intensité est voisin de celui donné par le cliché du produit au degré d'oxydation 4,80 (tableau XXIII).

Il semblait alors normal d'étudier l'évolution de $V_2 O_5$ ainsi obtenu en fonction de la température.

Si on le porte à 300° C pendant 24 heures on ne constate aucune variation dans le spectre, mais porté à 350° C pendant 24 heures, il donne le spectre de $V_2 O_5$ plus quelques raies.

A 500° C, l'on a toujours le spectre de $V_2 O_5$ et des raies supplémentaires, d'intensité faible. Il se peut que ces raies proviennent d'une réduction de $V_2 O_5$ par des ions ammoniums absorbés par le produit.

Il est alors possible de dire qu'entre 300° et 350° on a la transformation cristallographique :

$$(V_2 O_5)_x \longrightarrow (V_2 O_5) \text{ ordinaire.}$$

Une étude plus précise serait sans doute souhaitable, nous ne l'avons pas tentée car elle sortait du cadre de notre sujet.

Nous avons par ailleurs remarqué que la recuisson en ampoules scellées est un phénonène beaucoup plus complexe si nous n'opérons pas sous vide.

Dans ce cas, l'on observe toujours, que le produit ait un degré d'oxydation voisin de 4 ou pas, des flocons verts au-dessus d'une masse rose, bleue ou verte tassée au fond du tube. Cette observation reste valable même dans le cas de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$.

L'étude des produits supérieurs et inférieurs nous a donné,

1/ Au point de vue degré d'oxydation, les résultats suivants :

TABLEAU XXV

Degré d'oxydation moyen des produits à recuire	Degré d'oxydation des flocons verts	Degré d'oxydation du produit au fond du tube
4,04	4,50 (degré d'oxydation < 4,60	4,04
4,10	4,52	4,08

2/ Au point de vue R. X

- Pour la phase inférieure, si la séparation a été bien faite, des clichés identiques à ceux cités précédemment.

- Pour la phase supérieure un cliché qui n'est ni celui de $V_2 O_5$, ni celui de $V_2 O_5$, $H_2 O$, mais qui correspond assez bien avec celui obtenu à partir du produit préparé par recuisson en ampoules scellées à 170° C du mélange

$(V_2 O_4 , 2 H_2 O , V_2 O_5)$

au degré d'oxydation moyen 4,50.

Les commentaires suivants peuvent être faits :

- C'est la petite quantité d'oxygène dissoute dans l'eau ou contenue dans l'atmosphère de l'ampoule qui joue le rôle d'oxydant. (rappelons qu'en absence d'oxygène ces flocons verts n'existent pas).

- Cette oxydation est très rapide ; on verra d'ailleurs ultérieurement que la vitesse d'oxydation augmente avec la température.

- Elle ne porte que sur la partie supérieure du produit.

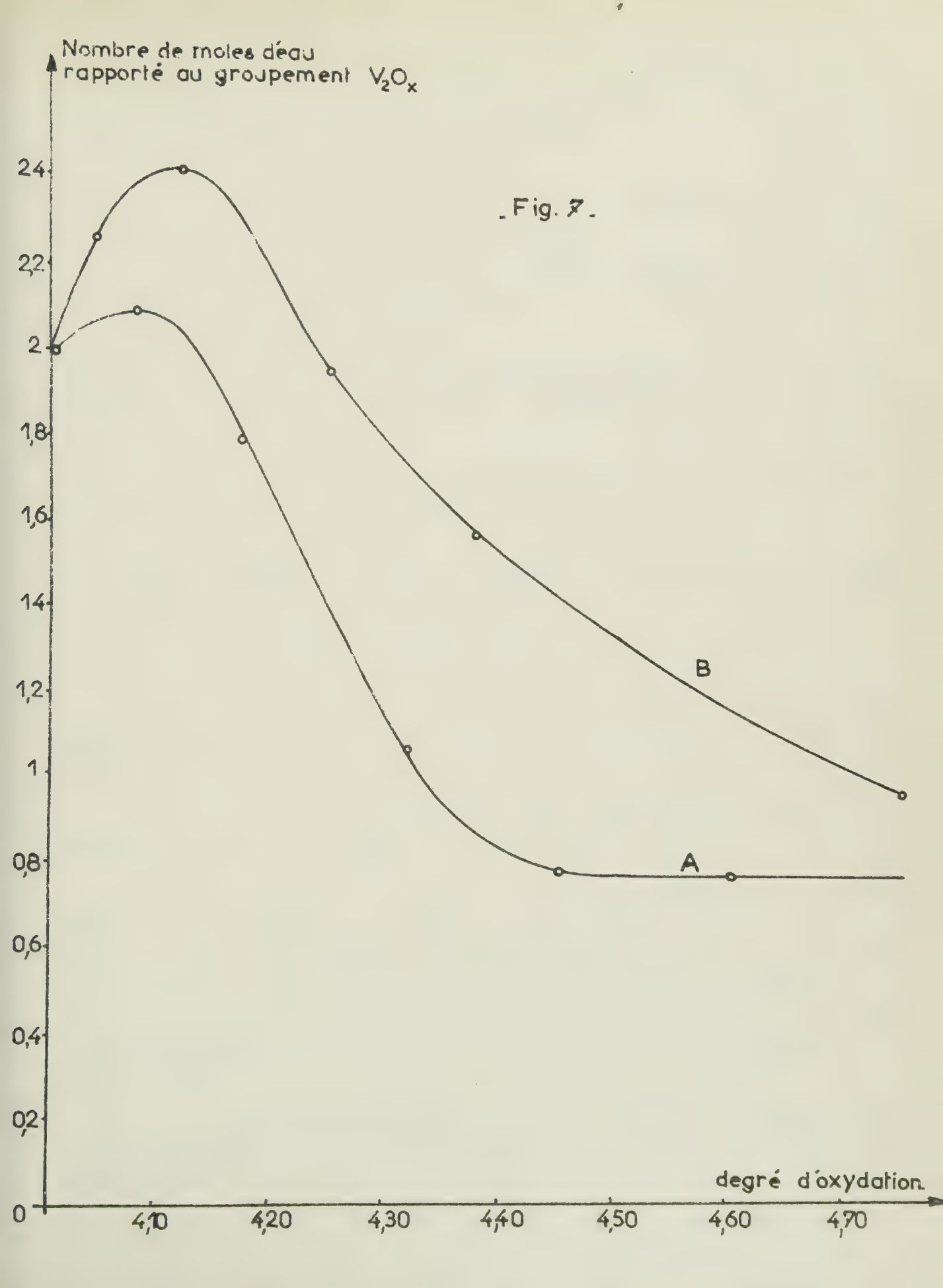
En conclusion, et au risque de se répéter :

- L'oxydation à la température de la salle conduit à une destruction de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ et à la formation d'un substrat amorphe.
Les produits formés sont hétérogènes, ce n'est qu'aux environs de 4,45 que l'on n'observe plus de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$.
Le substrat amorphe peut être à un degré d'oxydation variable mais ce n'est pas sûr : il pourrait fort bien avoir un degré d'oxydation constant et se trouver en quantités variables.
D'autre part, ce substrat amorphe peut fort bien être un mélange de plusieurs corps amorphes, conséquence de plusieurs réactions.

- Les échantillons après recuisson à 180° C montrent quelques faits indiscutables :

  - La disparition plus rapide de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$
  - L'apparition de la phase A qui reste identique à elle-même de 4,20 à 4,40
  - L'apparition d'une phase $V_2 O_5$ aux environs de 5.

Quoiqu'il en soit, il existe toujours un substrat amorphe car $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ et la phase A possèdent des degrés d'oxydation déterminés.


Nombre de moles d'eau
rapporté au groupement V_2O_x
2,4
2,2
2
1,8
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
B
A
degré d'oxydation
4,10
4,20
4,30
4,40
4,50
4,60
4,70

- Fig. 7 -

Or on obtient :

- $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ seul jusqu'au degré d'oxydation 4,10
- A seul aux degrés d'oxydation 4,20, 4,40
- Une phase cristallisée correspondant probablement à du $V_2 O_5$ au degré d'oxydation 4,80.

Ce substrat n'est d'ailleurs pas forcément identique à celui se trouvant dans les produits non recuits car il se passe très probablement des réactions lors de la recuisson comme l'indique la disparition plus rapide de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$.

Nous nous bornerons ici à une description et donnerons à la fin de ce travail une interprétation générale possible de ces phénomènes.

IV - ETUDE DE LA TENEUR EN EAU ET DE LA DESHYDRATATION SOUS VIDE DES PRODUITS OXYDES

A/ Etude de la teneur en eau

Nous avons étudié la variation de la teneur en eau des produits obtenus directement et des produits recuits, en fonction du degré d'oxydation. Les deux courbes de la fig. 7 représentent ces variations dans le domaine 4/ 4,80.

On a porté en abscisses le degré d'oxydation moyen des produits, en ordonnées le nombre de moles d'eau rapportées à un groupement $V_2 O_x$.

Ces courbes présentent les caractéristiques suivantes :

1/ Il existe un maximum compris entre
4,10 et 4,14 pour les produits non recuits (Cbe B)
4,06 et 4,09 pour les produits recuits (Cbe A)
maximum plus élevé dans le cas des produits non recuits que dans le cas des produits recuits.

2/ Après ce maximum la quantité d'eau décroît dans les deux cas, mais cette décroissance est plus rapide dans le cas de la courbe A que dans le cas de la courbe B.

3/ Cette décroissance est continue et de plus en plus faible pour les produits non recuits jusqu'au degré d'oxydation 4,80, la quantité d'eau restante étant alors une mole.

Dans le cas des produits recuits, il semble qu'après la diminution rapide signalée plus haut, la quantité d'eau reste sensiblement constante et égale à 0,8 mole dans le domaine 4,40/4,80.

Sans vouloir chercher à interpréter maintenant l'allure de ces courbes, nous pouvons remarquer :

- Que l'existence du maximum observé implique :
  - Que le début de l'oxydation s'accompagne nécessairement d'une hydratation limitée
  - Qu'une oxydation plus poussée entraîne au contraire une déshydratation
- Que la décroissance plus rapide de la teneur en eau de la courbe A s'explique fort bien puisque nous savons que les corps partiellement oxydés et recuits contiennent une certaine proportion de A qui est anhydre.

Nous reviendrons plus tard sur la discussion de ces courbes.

B/ Courbes de déshydratation des produits oxydés

1°/ Description

L'étude de la déshydratation isotherme, à la Balance MAC BAIN de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ effectuée d'une façon détaillée par CARTILLIER (réf : 1) n'a pas été reprise. Nous en rappellerons brièvement les caractéristiques essentielles (voir fig. 8).

a) Pour une température inférieure à 140° C, les courbes deviennent rapidement presque horizontales, alors que la déshydratation n'est pas terminée. Ce phénomène a été expliqué par la présence de molécules d'eau retenues à l'intérieur du réseau effondré, ou molécules d'eau "clathratées".

La réaction existant dans ce domaine de température est :

$$V_2 O_4 , 2 H_2 O \longrightarrow V_2 O_4 , H_2 O + H_2 O$$

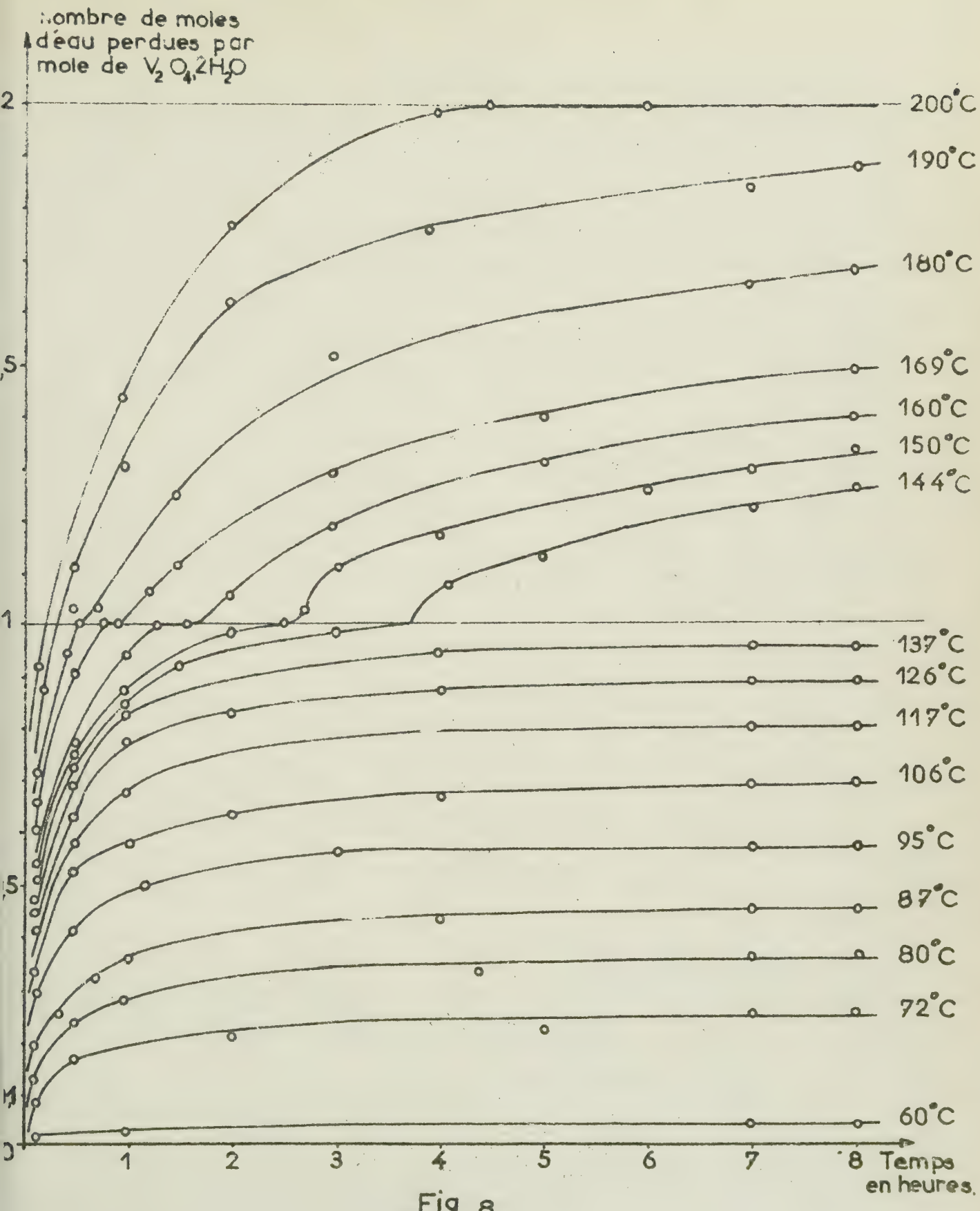

Nombre de moles d'eau perdues par mole de $V_2O_4, 2H_2O$
2
1
0
200°C
190°C
180°C
169°C
160°C
150°C
144°C
137°C
126°C
117°C
106°C
95°C
87°C
80°C
72°C
60°C
1
2
3
4
5
6
7
8
Temps en heures.

Fig. 8.

L'allure des courbes peut être interprétée en admettant que cette réaction est du premier ordre, mais que l'énergie d'activation relative à la "sortie" des molécules d'eau du réseau croît en fonction du nombre de molécules déjà éliminées.

b) Dans un domaine de température compris entre 140° et 190°, les courbes ne présentent plus de palier mais un accident visible correspondant sensiblement à la perte d'une mole d'eau.

c) Pour des températures supérieures à 190° C, l'accident disparaît et l'on aboutit rapidement au dioxyde amorphe.

Si l'on fait l'étude cinétique des courbes dans le domaine 140°/ 190° C, la réaction de déshydratation semble obéir à un mécanisme du 2e ordre.

Cependant, l'interprétation de cette 2e partie du réseau est probablement très complexe.

Il y a sans doute superposition de deux mécanismes de déshydratation :

$$V_2O_4 , 2H_2O \longrightarrow V_2O_4 , H_2O + H_2O$$

$$V_2O_4 , H_2O \longrightarrow V_2O_4 + H_2O$$

si ce n'est pas de trois :

$$V_2O_4 , 2H_2O \longrightarrow (V_2O_4 , H_2O)_1 + H_2O$$

$$(V_2O_4 , H_2O)_1 \longrightarrow (V_2O_4 , H_2O)_2$$

$$(V_2O_4 , H_2O)_2 \longrightarrow V_2O_4 + H_2O$$

Nous n'avons pas cherché lors de l'étude de la déshydratation des divers produits oxydés non recuits, à faire une étude cinétique complète des réseaux de courbes obtenus, ceci pour deux raisons :

- D'une part, la complexité du substrat initial que nous savions ne pas être homogène

- D'autre part, parce que l'inertie thermique du montage utilisé pour des températures supérieures à 200° C était trop grande pour que le début des courbes puisse avoir une signification (la température d'équilibre n'est atteinte qu'au bout de 20 minutes environ).

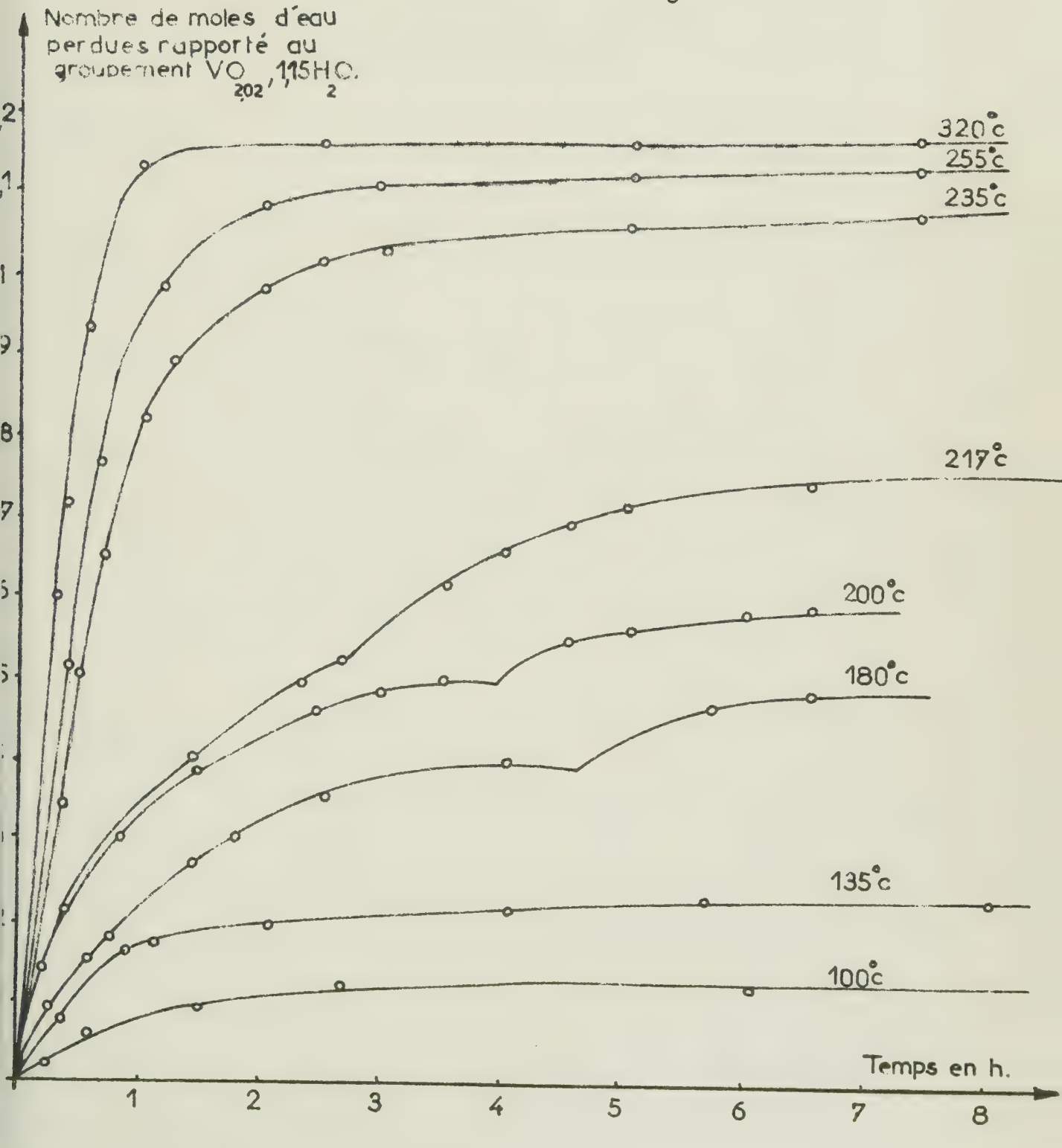
Nous avons seulement cherché à comparer les réseaux obtenus avec le réseau de déshydratation isotherme de l'hydrate de GAIN et éventuellement à interpréter les modifications d'allure observées au fur et à mesure de l'augmentation du degré d'oxydation.

Nous avons toujours utilisé des produits non recuits : l'invariabilit du degré d'oxydation, lors de la déshydratation, à quelle que température que ce soit a été contrôlée.

Sur les réseaux nous avons porté en ordonnées, le nombre de moles d'eau perdues rapportées à l'ensemble VO_x y H_2 O, en abscisses le temps.

NOTA : L'ensemble VO_x y H_2 O ne correspond absolument pas à une formule chimique.

- Fig. 9 -


Nombre de moles d'eau perdues rapporté au groupement $VO_2, 1{,}15H_2O$.
320°c
255°c
235°c
217°c
200°c
180°c
135°c
100°c
Temps en h.
1
2
3
4
5
6
7
8

A - Etude du premier réseau correspondant au degré d'oxydation moyen du produit 4,04 (fig. 9)

On observe :

1/ Jusqu'à une température de 135° C des courbes présentant des paliers.

2/ Au-dessus de 135° C les courbes ne semblent plus présenter de palier mais montrent par contre un accident très net dont l'ordonnée croît en fonction de la température.

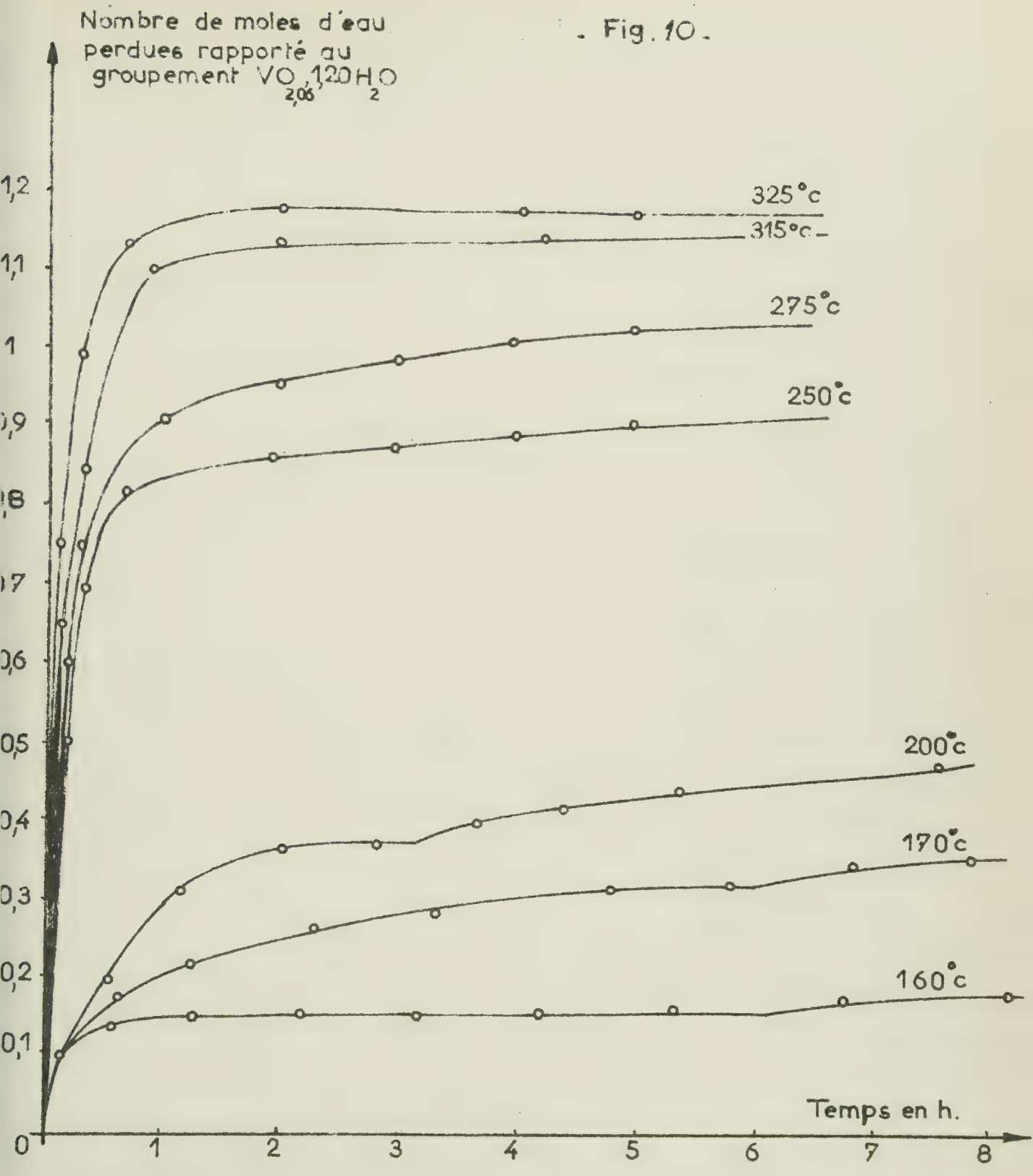
Par exemple, pour une température de 180° C, l'ordonnée de l'accident est de 0,4 mole, alors qu'elle est de 0,5 mole à 198° C.

3/ Entre 235° C et 300° C les courbes ne présentent plus d'accident, leurs limites correspondent, à 0,1 mole d'eau près, à la perte en eau totale.

Signalons l'écart qui existe entre la courbe faite à 217° C et celle faite à 235° C ; cet écart est largement le double de celui qui existe entre les courbes à 198° C et 217° C, ce qui est anormal. On a par exemple au bout d'un temps de déshydratation de 6 heures, 0,4 mole d'eau perdue à 180° C, 0,57 mole à 198° C, 0,73 à 217° C et 1,05 à 235° C.

Dans son ensemble ce réseau ressemble à celui de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$. Les différences essentielles à signaler sont :

- La déshydratation beaucoup plus lente du produit au degré d'oxydation 4,04 (voir fig. 13) et en conséquence, des températures isothermes de déshydratation beaucoup plus élevées.
- L'écart existant pour ce produit entre les isothermes tracés à 217° C et 235° C.


Nombre de moles d'eau perdues rapporté au groupement $VO_{2,06}, 1,2 H_2O$
Fig. 10.
325°c
315°c
275°c
250°c
200°c
170°c
160°c
Temps en h.
1,2
1,1
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
1
2
3
4
5
6
7
8

B - Etude du réseau correspondant au degré d'oxydation moyen 4,12 du produit (fig. 10)

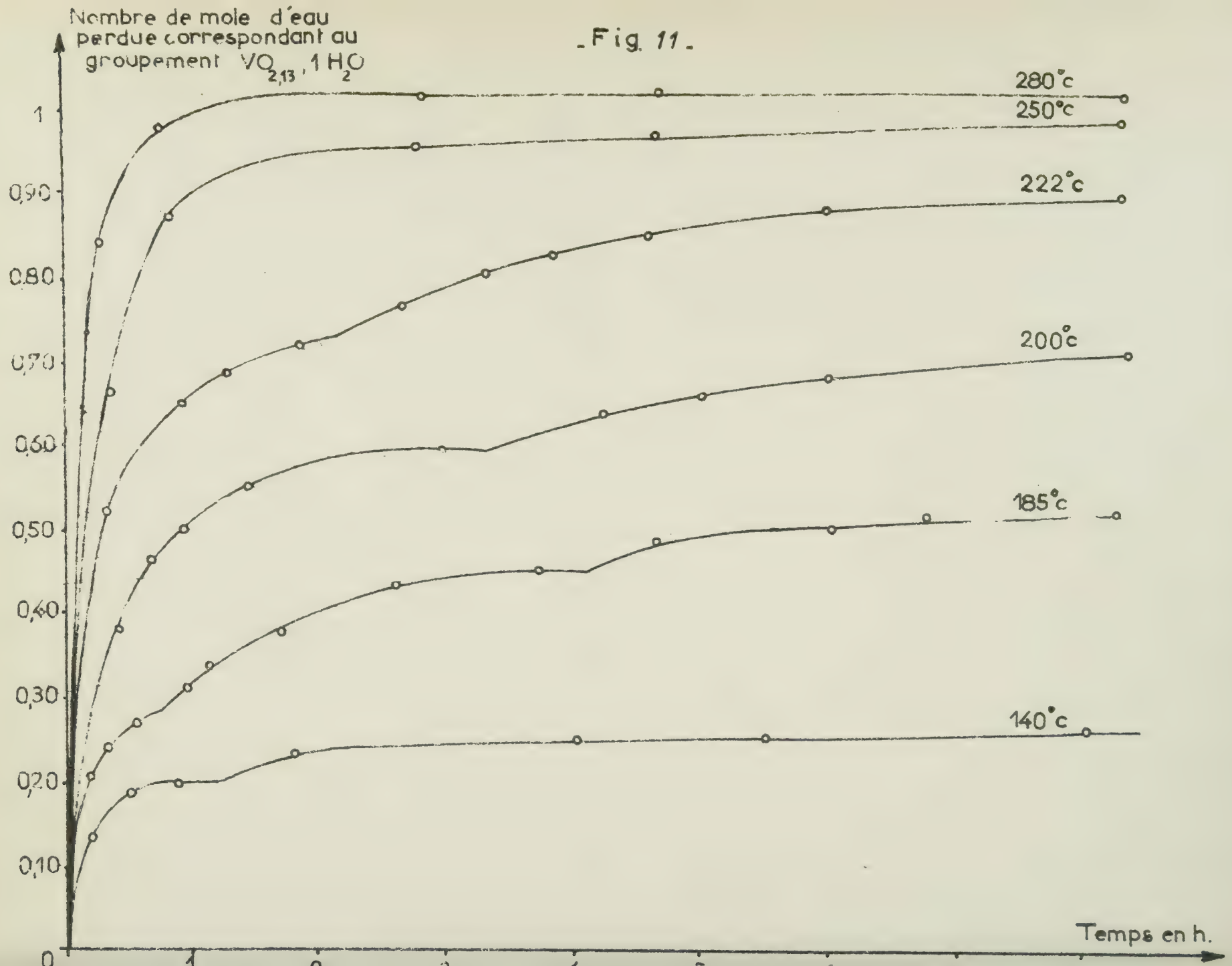
Les caractéristiques sont très voisines de celles du réseau précédent :

- A partir de 160° C, les courbes présentent toujours un accident dont l'ordonnée croît en même temps que la température.

- A 250° C, l'accident a disparu et les courbes tendent vers une limite correspondant à la perte totale de l'eau contenue dans le produit, limite atteinte à environ 320° C, en un temps relativement court (2 à 3 heures).

- Un écart important existe entre les deux isothermes 200° et 250° C.

La différence essentielle provient de ce que la vitesse de déshydratation (fig. 13) est dans son ensemble encore inférieure à la vitesse de déshydratation obtenue dans le réseau précédent, et ceci, bien que la teneur en eau ait augmenté. Cette diminution de la vitesse de déshydratation rend le phénomène très lent à basse température, c'est la raison pour laquelle les isothermes à basse température, devant présenter des paliers, n'ont pas été tracés.

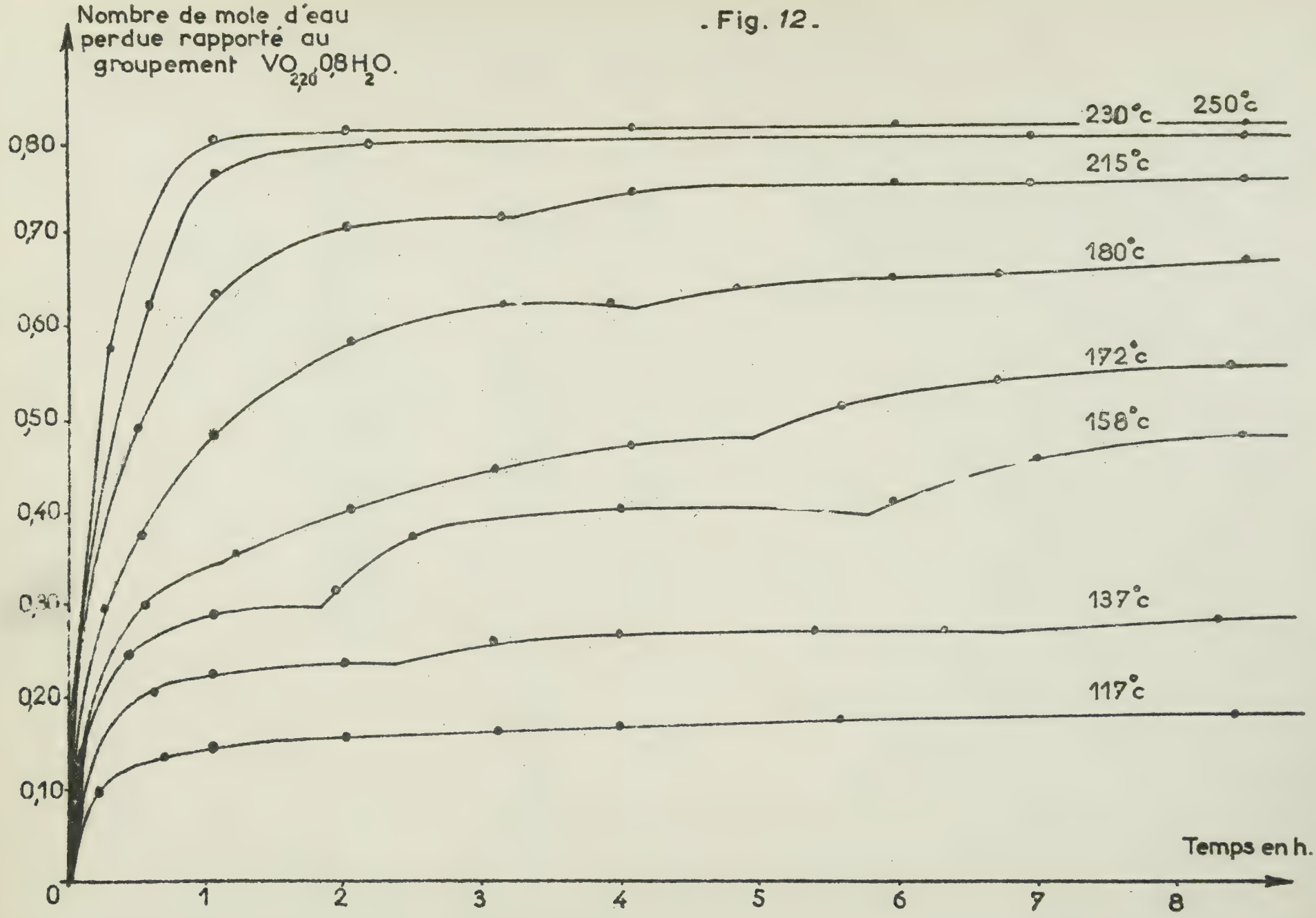

Nombre de mole d'eau perdue correspondant au groupement $VO_{2,13}, 1H_2O$
- Fig. 11 -
280°c
250°c
222°c
200°c
185°c
140°c
1
0,90
0,80
0,70
0,60
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10
0
Temps en h.

C - Etude du réseau correspondant au degré d'oxydation moyen 4,26 des produits (fig. 11)

L'on observe rapidement une nette différence par rapport aux réseaux précédents : en effet de 140° C à 222° C, l'on constate l'existence de deux accidents qui se déplacent, au lieu d'un ; le premier est visible surtout de 140° à 190° C.

D'autre part, la vitesse de déshydratation a augmenté (fig. 13) par rapport à celle correspondant aux produits de degré d'oxydation 4,12.

. Fig. 12 .

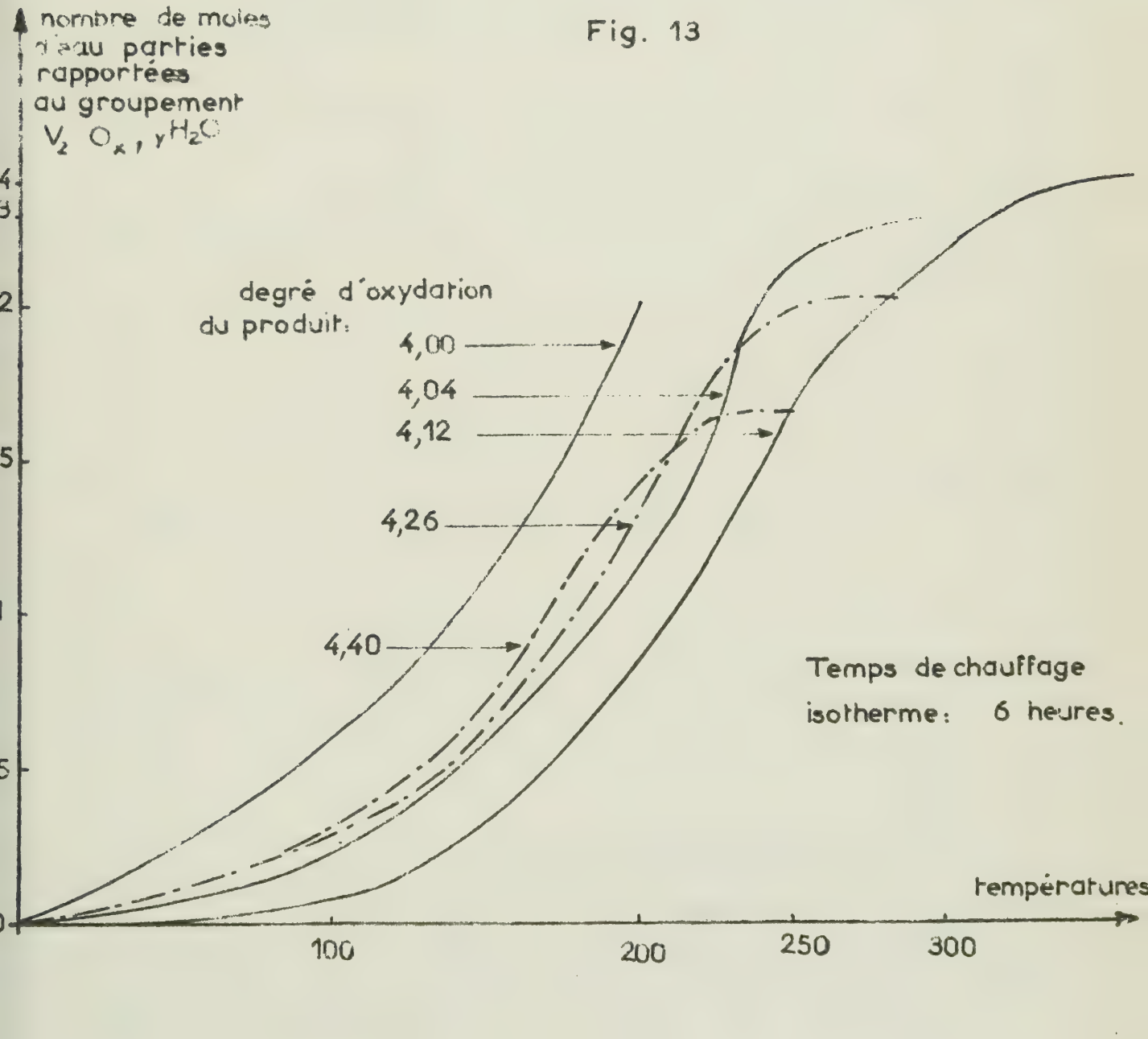

Nombre de mole d'eau perdue rapporté au groupement $VO_{2,20}, 0,8H_2O$.
230°c
250°c
215°c
180°c
172°c
158°c
137°c
117°c
0,80
0,70
0,60
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10
0
1
2
3
4
5
6
7
8
Temps en h.

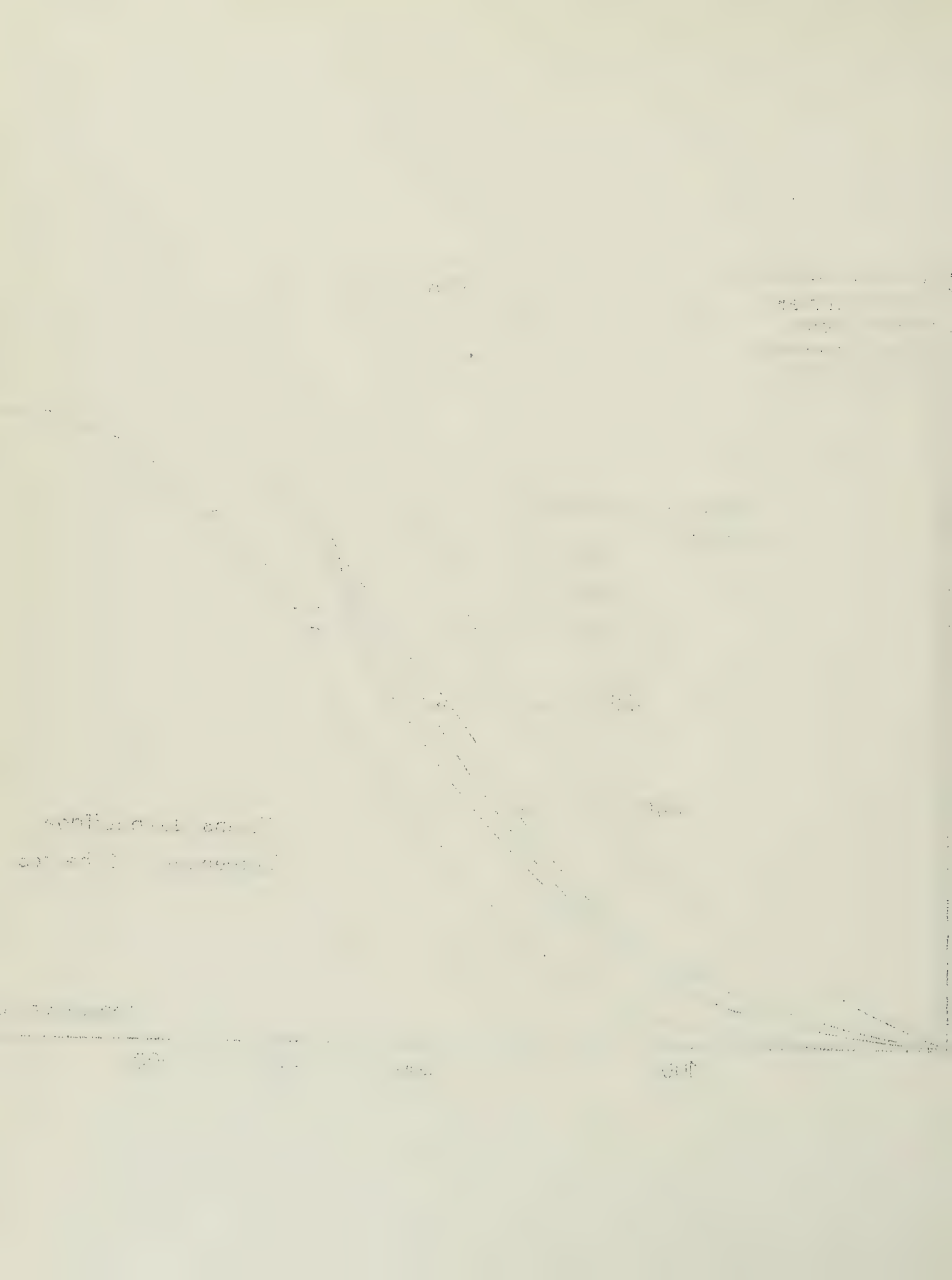
D - Réseau correspondant au degré d'oxydation moyen 4,40 des produits (fig. 12)

Ce réseau présente deux accidents qui se déplacent en fonction de la température, des vitesses de déshydratation à peu près semblables à celles données par la fig. 11. Il est donc très voisin du réseau fig. 11.

Nous n'avons pas fait d'études à basse température dans le cas C et D à cause de la perte en eau trop faible.

Fig. 13


nombre de moles d'eau parties rapportées au groupement $V_2O_{x,y}H_2O$
degré d'oxydation du produit:
4,00
4,04
4,12
4,26
4,40
Temps de chauffage isotherme: 6 heures.
températures
100
200
250
300



E - Réseau correspondant au degré d'oxydation moyen 4,80

Il ne présente aucune particularité.

Nous avons des courbes sans accident, tendant lentement vers une limite correspondant à la perte totale de l'eau contenue dans le produit, limite atteinte entre 200° et 250°.

2°/ Essais d'interprétation des accidents

Le fait le plus remarquable lors de l'examen des isothermes est l'existence d'un ou de deux accidents pour une température comprise environ entre 140° C et 200° C. Nous allons chercher si des hypothèses cinétiques simples ne seraient pas susceptibles d'expliquer de telles anomalies.

Nous envisagerons pour cette étude les hypothèses suivantes :

1) Réaction unique

Supposons que le corps qui se déshydrate soit A, 2 H_2 0 par analogie avec V_2 0_4 , 2 H_2 0 et que la réaction soit :

$$A\ 2\ H_2\ 0 \longrightarrow A + 2\ H_2\ 0$$

Dans ce cas il est absolument impossible d'expliquer quel que soit l'ordre de la réaction, pourquoi il y a "relance" de la déshydratation.

En effet, l'équation de la vitesse est de la forme :

$v = k \cdot C^n$

C = nombre de moles du constituant initial au temps t.

Cette vitesse ne peut que diminuer avec le temps, c'est-à-dire que la pente des courbes devient de plus en plus faible. Notons bien que nous sommes dans le cas de déshydratation isotherme et que nous posons k constant pour une température donnée.

2) Deux réactions consécutives

On admettra que ces deux réactions sontdu premier ordre et telles que :

$$A, 2\,H_2O \longrightarrow A, H_2O + (H_2O^1) \quad (1)$$

$$A, H_2O \longrightarrow A + (H_2O^2) \quad (2)$$

La phase intermédiaire A , H_2O étant supposée existante par suite de l'étude de CARTILLIER sur V_2O_4 , 2 H_2O.

D'autre part, nous sommes certains de ne pas avoir d'équilibre puisque nous déshydratons sous un vide d'environ 0,1 mm.

Nous poserons :

- k_1 , k_2 constantes de vitesse relatives aux réactions (1) et (2)
- x nombre de moles de A , 2 H_2O à l'instant t
  z " A , H_2O "
  y " (H_2O^1) "
  y' " (H_2O^2) "

et nous calculerons Y = y + y' sachant que l'on a au départ une mole de A, 2 H_2O.

Ceci impose la relation :

2 = nombre de moles d'eau total
= 2x + (y + y') + z
et Y = 2 - (2x + z)

- Calculons x et z

$$k_1 x = -\frac{dx}{dt} \qquad x = e^{-k_1 t}$$

$$k_1 x - k_2 z = \frac{dz}{dt} \qquad z = \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right]$$

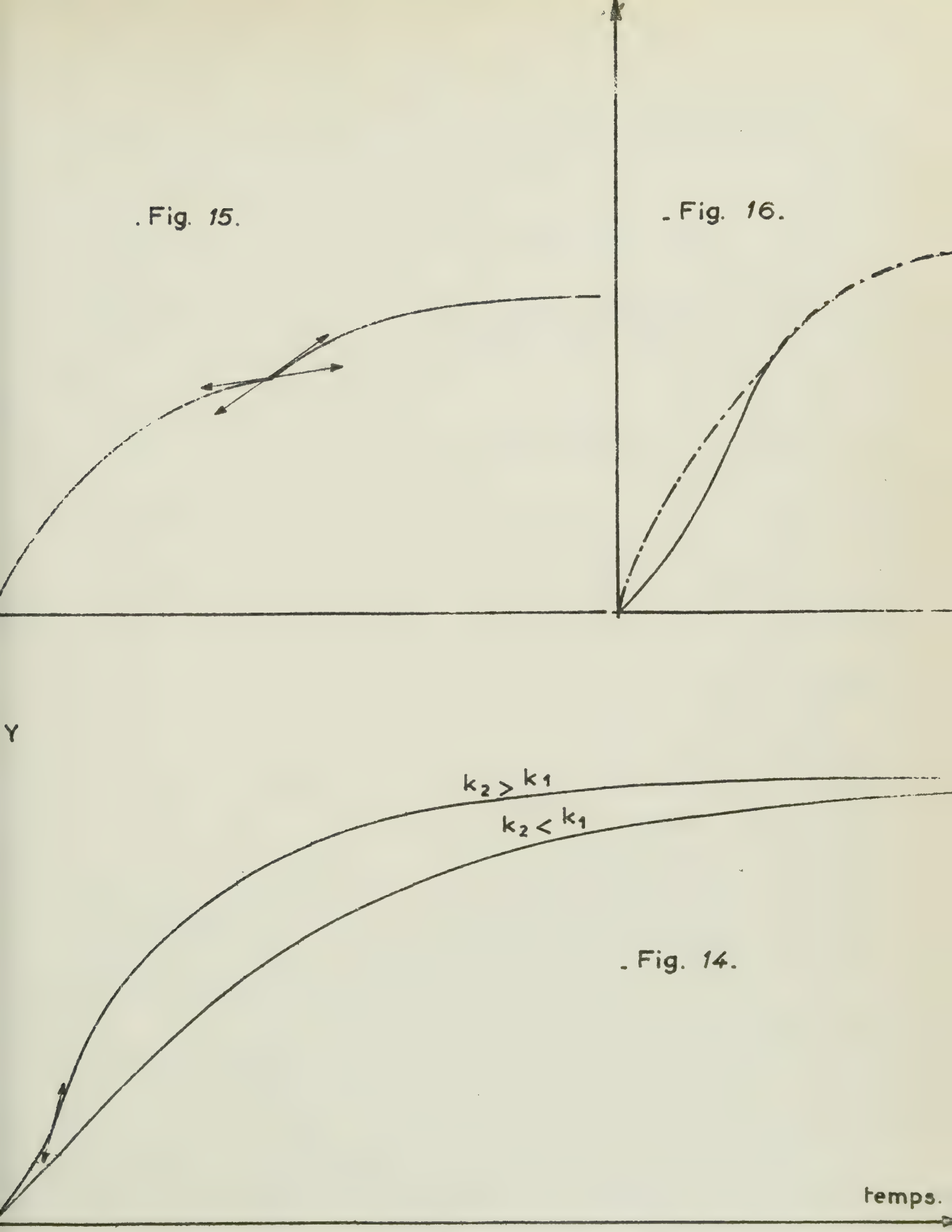
- Expression de Y

$$Y = 2 - 2e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}\right)$$

. Fig. 15.

. Fig. 16.

Y



. Fig. 14.

Pour étudier la courbe représentée par Y il nous faut calculer :

- La dérivée première :

$$\frac{dY}{dt} = 2 k_1 e^{- k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} (- k_2 e^{- k_2 t} + k_1 e^{- k_1 t})$$

expression que nous n'étudierons pas en détail car la fonction est nécessairement croissante et devient constante pour t tendant vers l'infini.

- La dérivée seconde :

$$\frac{d^2 Y}{d t^2} = - 2 k_1^2 e^{- k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} (k_2^2 e^{- k_2 t} - k_1^2 e^{- k_1 t})$$

que l'on peut mettre sous la forme

$$\frac{d^2 Y}{d t^2} = \frac{k_1 k_2^2}{k_1 - k_2} e^{- k_1 t} \left[1 - \left(\frac{k_1 - k_2}{k_2} \right)^2 - e^{(k_1 - k_2) t} \right]$$

L'étude de cette expression montre :

- Qu'il existe un point d'inflexion et un seul lorsque $k_2 > k_1$
- Qu'il n'existe pas de point d'inflexion lorsque $k_2 < k_1$
- Que pour $t = o$, $k_2 > k_1$, la concavité de la courbe est positive et vice-versa.

Les courbes Y sont représentées fig. 14.

Aucune d'elles ne donne l'accident cherché car à celui-ci correspond deux points d'inflexion et deux tangentes d'inflexion (fig. 15). Confondre la courbe possédant un point d'inflexion avec celles que nous obtenons, correspondrait à faire l'erreur mise en évidence fig. 16 ce qui ne peut même pas être expliqué par la non isothermicité du départ.

Cette hypothèse est donc trop simpliste, ce qui ne nous étonne guère en regard du travail de CARTILLIER.

3) Trois réactions consécutives du 1er ordre

$$A , 2\,H_2O \longrightarrow A , H_2O + H_2O \quad (1)$$

$$A , H_2O \longrightarrow B , H_2O \quad (2)$$

$$B , H_2O \longrightarrow B + H_2O \quad (3)$$

La deuxième réaction permettant, par suite du remaniement de la phase solide, une relance de la déshydratation.

Le calcul de la fonction Y, donnant le nombre total de moles d'eau perdues, et de sa dérivée seconde montre :

- Que la courbe tourne toujours à l'origine sa concavité vers le bas
- Qu'il n'existe pas de point d'inflexion quelque soit k_1 , k_2 , k_3 mais seulement dans certains domaines un aplatissement de la courbure.

On ne peut donc pas, par un mécanisme de ce type, interpréter les accidents de nos courbes ; il faut envisager un procédé plus complexe.

4) On peut imaginer :

- Que la première étape est du type $A , 2\,H_2O \longrightarrow A , H_2O + H_2O$ et que la déshydratation s'accompagne d'un effondrement du réseau.
  Ainsi le départ de l'eau est de plus en plus difficile et k_1 varie en fonction du temps.
- Qu'à ce mécanisme se superpose un mécanisme présentant un temps de latence important, ce qui revient à dire que la deuxième étape n'est pas du premier ordre mais plus complexe par exemple du type autocatalytique.

Dans ce cas, nous avons donc les deux réactions :

$$A , 2\,H_2O \longrightarrow A , H_2O + H_2O \quad (1)$$

$$A , H_2O \longrightarrow A + H_2O \quad (2)$$

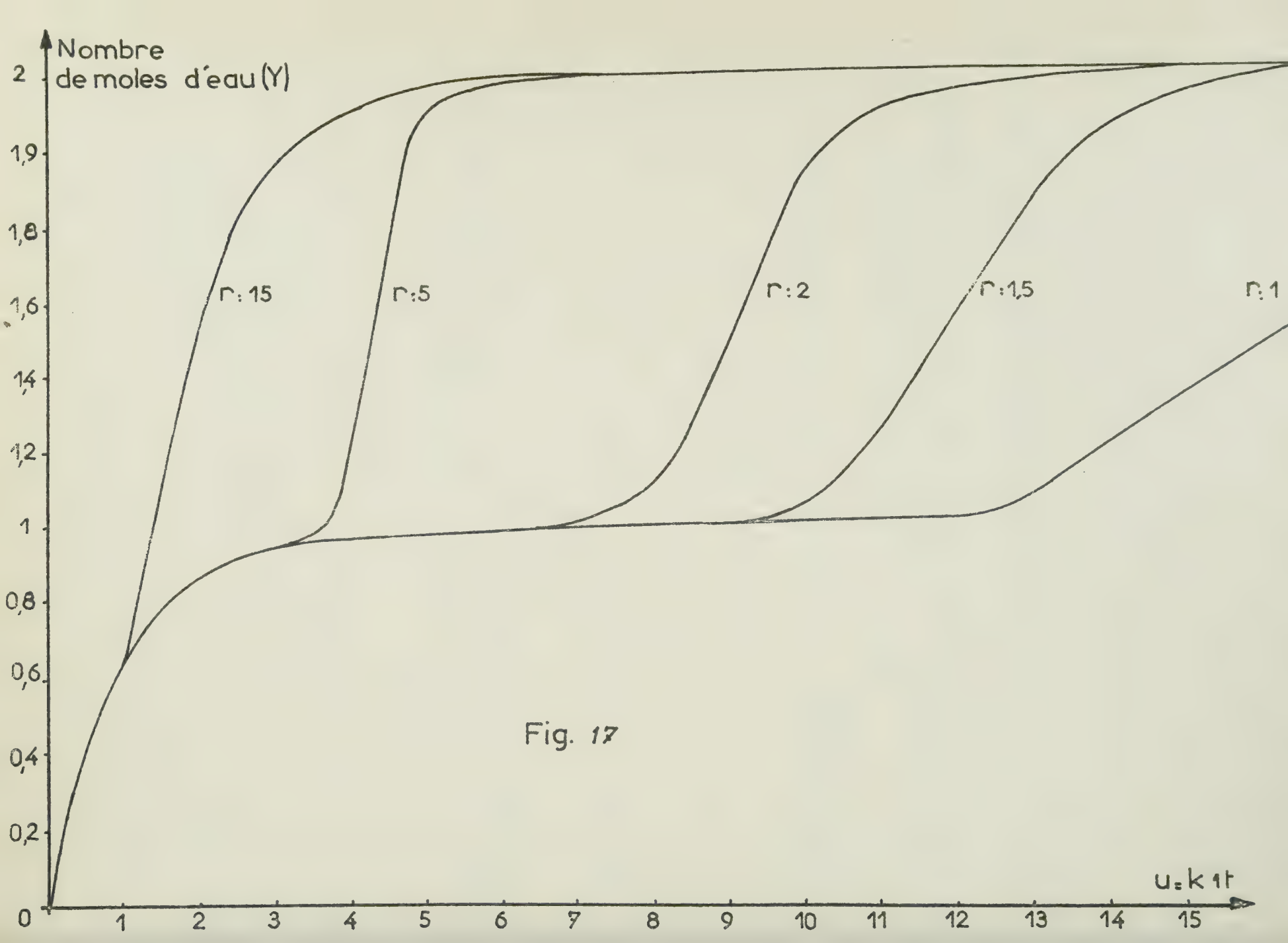

Nombre
de moles d'eau (Y)
2
1,9
1,8
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
r: 15
r:5
r:2
r:1,5
r:1
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
u=kt

Fig. 17

Si y_1 = nombre de moles de A , H_2O

y_2 = nombre de moles de A

$$\frac{d\,y_1}{d\,t} = k_1\,(1 - y_1) \qquad y_1 = 1 - e^{-k_1 t} \quad (1)$$

$$\frac{d\,y_2}{d\,t} = k_2\,(y_1 - y_2)\,y_1 \quad (2)$$

et $Y = y_1 + y_2$

Nous n'avons pas déterminé l'expression de la fonction Y, mais nous avons tracé directement quelques courbes à l'aide de la machine électronique en prenant comme variables : $\begin{cases} u = k_1\,t \\ r = \dfrac{k_2}{k_1} \end{cases}$

Ceci donne pour les expressions (1) et (2) :

$$\begin{cases} y_1 = 1 - e^{-u} \\ \dfrac{d\,y_2}{du} = r\,(y_1 - y_2)\,y_1 \end{cases}$$

Certaines des courbes obtenues pour des valeurs déterminées de r sont représentées fig. 17. (abscisses : u ; ordonnées : Y)

Le début de ces courbes correspond à l'exponentielle $y_1 = 1 - e^{-u}$, quelque soit la valeur de r, et ceci pratiquement jusqu'à l'accident. A cet endroit se superpose alors les courbes y_1 et y_2 , cette dernière prenant de l'importance.

L'intérêt de ces études réside dans une analogie d'ensemble entre les courbes obtenues théoriquement et expérimentalement, analogies qui sont les suivantes :

- Une concavité négative des courbes au départ
- Un accident auquel correspond
  - Deux points d'inflexion
  - Une relance du phénomène de déshydratation.

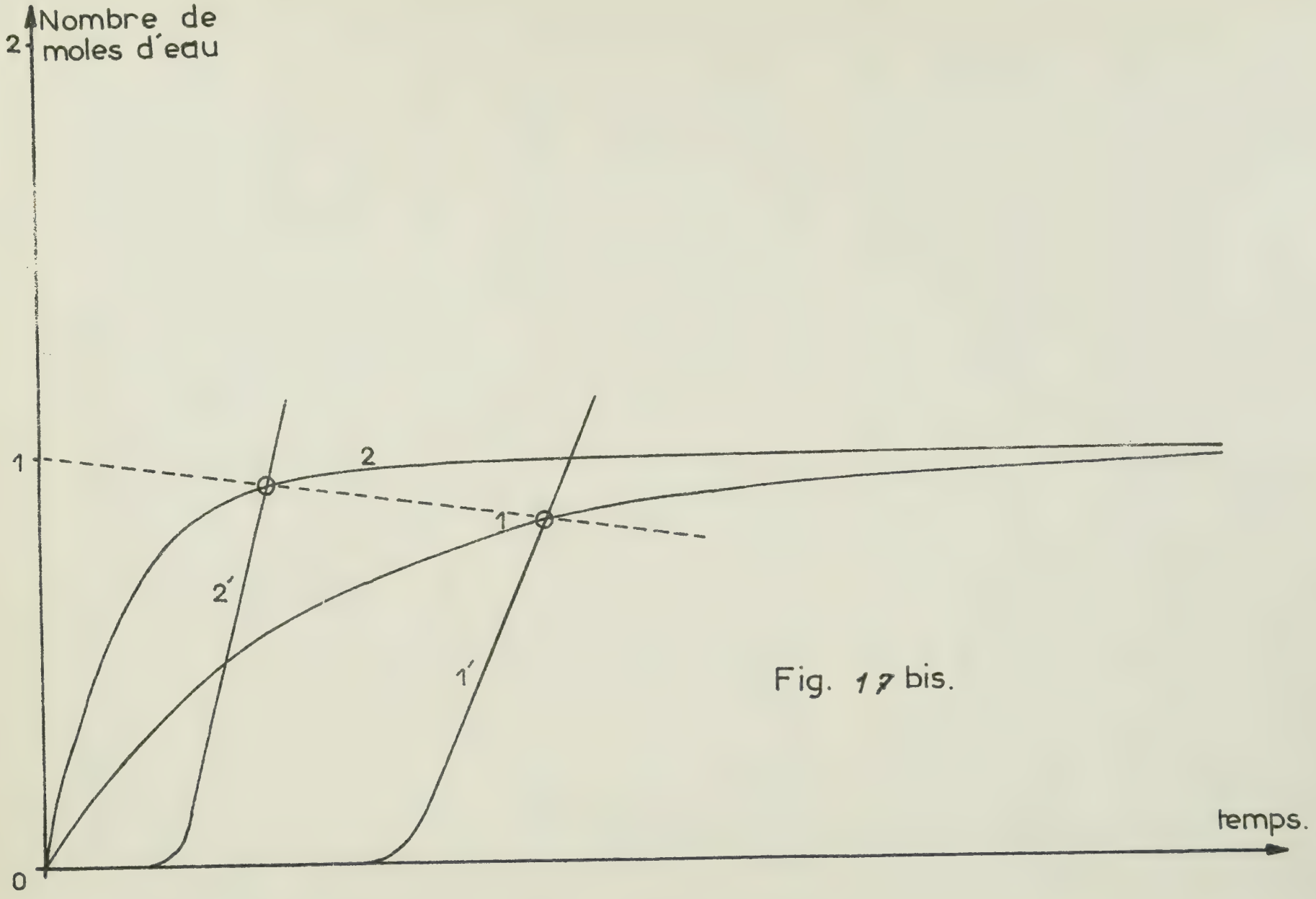


Fig. 17 bis.

Ces ressemblances rendent l'hypothèse 4 vraisemblable, laquelle permet d'expliquer :

a) la présence d'accident

- Dans une partie ascendante de la courbe, accident difficile à distinguer expérimentalement
  Exemple : fig. 17, $r = 15$ soit k_2 important
- Au bout d'un palier d'une ou deux heures
  Exemple : fig. 17, $r = 2/1$ soit k_2 faible.

b) Le déplacement des accidents de la droite vers la gauche et surtout de bas en haut en fonction de la température.

On sait que le logarithme des constantes de vitesse varie comme l'expression $\left(f\left(-\frac{1}{T}\right)\right)$ c'est-à-dire que ces constantes de vitesse augmentent quand la température augmente. Si nous nous plaçons à deux températures T et T' tel que $T < T'$, nous avons $k_1 < k'_1$, $k_2 < k'_2$ et pour une même valeur du temps, $y_1 < y'_1$. Ceci est représenté par les courbes (1) et (2) fig. 17 bis. Quant à la courbe y_2, nous connaissons son allure générale : pente excessivement faible pendant un temps variable puis brusque départ. De plus, la longueur de ce palier préliminaire est fonction de y_1 et de k_2 . Si donc k_2 et y_1 augmentent, le palier diminue de longueur et la courbe y_2 est ensuite plus raide.

C'est ce que l'on obtient lorsque l'on passe de la température T à la température T' (fig.17 bis, Cbe 1' et 2') et l'on constate que les accidents qui se trouvent au voisinage de l'intersection des courbes y_1 et y_2 se déplacent de la droite vers la gauche, et de bas en haut quand la température augmente. Dans ces conditions, la position limite de l'accident correspond à la perte d'une mole d'eau et il nous donne ainsi la composition de la phase intermédiaire soit A, H_2O.

Il est évidemment impossible expérimentalement d'obtenir cette position ultime mais l'on doit pouvoir la déterminer par extrapolation (intersection de la courbe, lieu géométrique de la position des accidents avec l'axe des ordonnées).

Ceci semble donc être une méthode d'analyse intéressante.

Si, d'autre part, la formule de la phase solide initiale est A , 3 H_2 0 et si cette phase se déshydrate suivant les trois réactions :

$$A , 3\ H_2\ 0 \longrightarrow A , 2\ H_2\ 0 + H_2\ 0 \quad (1)$$

$$A , 2\ H_2\ 0 \longrightarrow A , H_2\ 0 + H_2\ 0 \quad (2)$$

$$A , H_2\ 0 \longrightarrow A + H_2\ 0 \quad (3)$$

tel que les réactions (2) et (3) soient du type autocatalytique, la courbe possède deux accidents.

C'est ce que nous obtenons pratiquement pour les degrés d'oxydation moyens 4,26 et 4,40 ; mais il n'est pas possible par cette méthode de conclure à la présence d'une phase hydratée dans nos produits car nous sommes en présence de mélanges et le deuxième accident peut fort bien être dû à la déshydratation d'une deuxième phase.

Remarques : La position maximum de l'accident pour le degré d'oxydation 4,04 est d'environ une mole (déshydratation de $V_2\ 0_4$, 2 H_2 0)

Pour les degrés d'oxydation 4,26, 4,40 nous avons des positions maxima à peu près inchangées (de 0,5 à 0,6 mole pour le premier accident et environ 1,5 mole pour le deuxième).

Ceci laisse à penser que le substrat qui se déshydrate reste le même et que la diminution de la teneur en eau des produits provient plutôt de la formation d'une phase anhydre.

Une interprétation de la variation de la vitesse de déshydratation en fonction du degré d'oxydation des produits (fig. 13) sera donnée à la fin de ce travail.

V - Etude de la perte d'oxygène des produits non recuits en fonction de la température

A/ Etude de la perte d'oxygène pour des produits à divers degrés d'oxydation

Nous rappelons qu'il n'y a pas de perte d'oxygène jusqu'à 300° C, pour quel que produit que ce soit ; ainsi les mécanismes de déshydratation et de perte en oxygène sont nécessairement distincts.

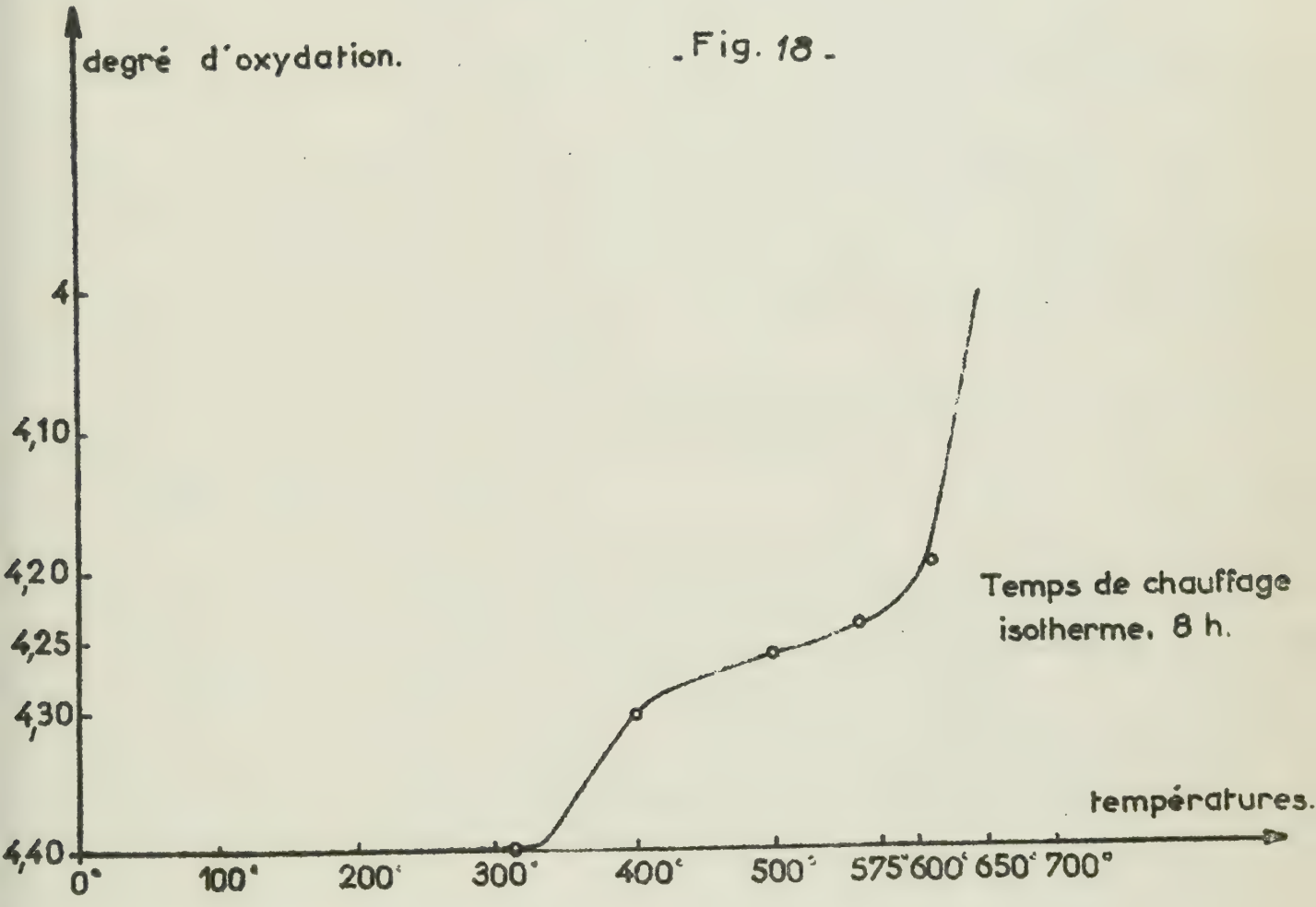
D'autre part, les spectres de R. X identiques au spectre de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$, pour des produits de degré d'oxydation moyen inférieur à 4,40 présentent :

- Les raies de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$, pour une cuisson à une température pas trop élevée. Nous obtenons, par exemple, le spectre de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ pour un produit de degré d'oxydation moyen 4,04 chauffé à 198° C pendant six heures (différence importante avec les résultats de CARTILLIER)
- Aucune raie, pour une cuisson à une température comprise entre 200° C et 300° C.

Si nous opérons à température plus élevée les résultats sont différents. Ceux-ci sont donnés tableau XXVI pour divers produits portés sous vide à 450° C pendant 4 heures.

TABLEAU XXVI

Degré d'oxydation avant cuisson	Degré d'oxydation après cuisson
4,12	4,08 (1)
4,18	4,14 (2)
4,26	4,14 (3)
4,40	4,30 (4)
4,80	4,74 (5)


degré d'oxydation.
4
4,10
4,20
4,25
4,30
4,40
Temps de chauffage
isotherme. 8 h.
températures.
0°
100°
200°
300°
400°
500°
575°
600°
650°
700°

- Fig. 18 -

Nous remarquons :

- Une légère diminution de la teneur en oxygène pour les produits au degré d'oxydation 4,12 - 4,18
- Que cette variation augmente dans le domaine de degré d'oxydation 4,18 - 4,40
- Qu'elle redevient faible au degré d'oxydation 4,80.

D'autre part, les spectres des produits obtenus après cuisson présentent :

- Les raies de $V_2 O_4$ et de la phase α (chapitre II) pour les quatre premiers
- Un ensemble de raies voisin de celui formé par le groupe III (chapitre II) pour le cinquième.

Il est possible de penser que :

- Pour des degrés d'oxydation voisins de 4,10 et de 4,20 le dihydrate de l'oxyde vanadeux se déshydrate en donnant du dioxyde de vanadium, lequel réagit sur de l'anhydride vanadique présent ; il y a ainsi formation de la phase α.
- Pour le degré d'oxydation 4,40 , le substrat amorphe déshydraté perd de l'oxygène pour se transformer en $V_2 O_4$, ce dernier réagissant sur $V_2 O_5$ avec formation de la phase α.

B/ Etude de la perte en oxygène pour un produit au degré d'oxydation moyen 4,40

Nous avons tracé pour ce produit la courbe de variation du degré d'oxydation en fonction de la température (fig. 18) ; les temps de chauffage isotherme sous vide sont de 8 heures, (ordonnées : degré d'oxydation, abscisses : températures). Le spectre des produits obtenus à 430° C est celui du dioxyde de vanadium et de la phase α, à 650° C celui du dioxyde de vanadium uniquement.

L'interprétation de la courbe fig. 18 peut être la suivante :

- Brusque perte d'oxygène du substrat amorphe de 320° C à 400° C environ, ce dernier se transformant en $V_2 O_4$
- Ralentissement de ce phénomène correspondant à la fin de la réaction :

$$\text{Substrat amorphe déshydraté} \longrightarrow V_2 O_4 + O_2$$

- Nouvelle perte d'oxygène à 580° C, correspondant à la décomposition de la phase α, phase mise en évidence par l'intermédiaire des R. X à 430° C ; à 650° C elle a complètement disparu suivant l'équation :

$$\text{Phase } \alpha \longrightarrow V_2 O_4 + O_2 \qquad \text{(chapitre II)}$$

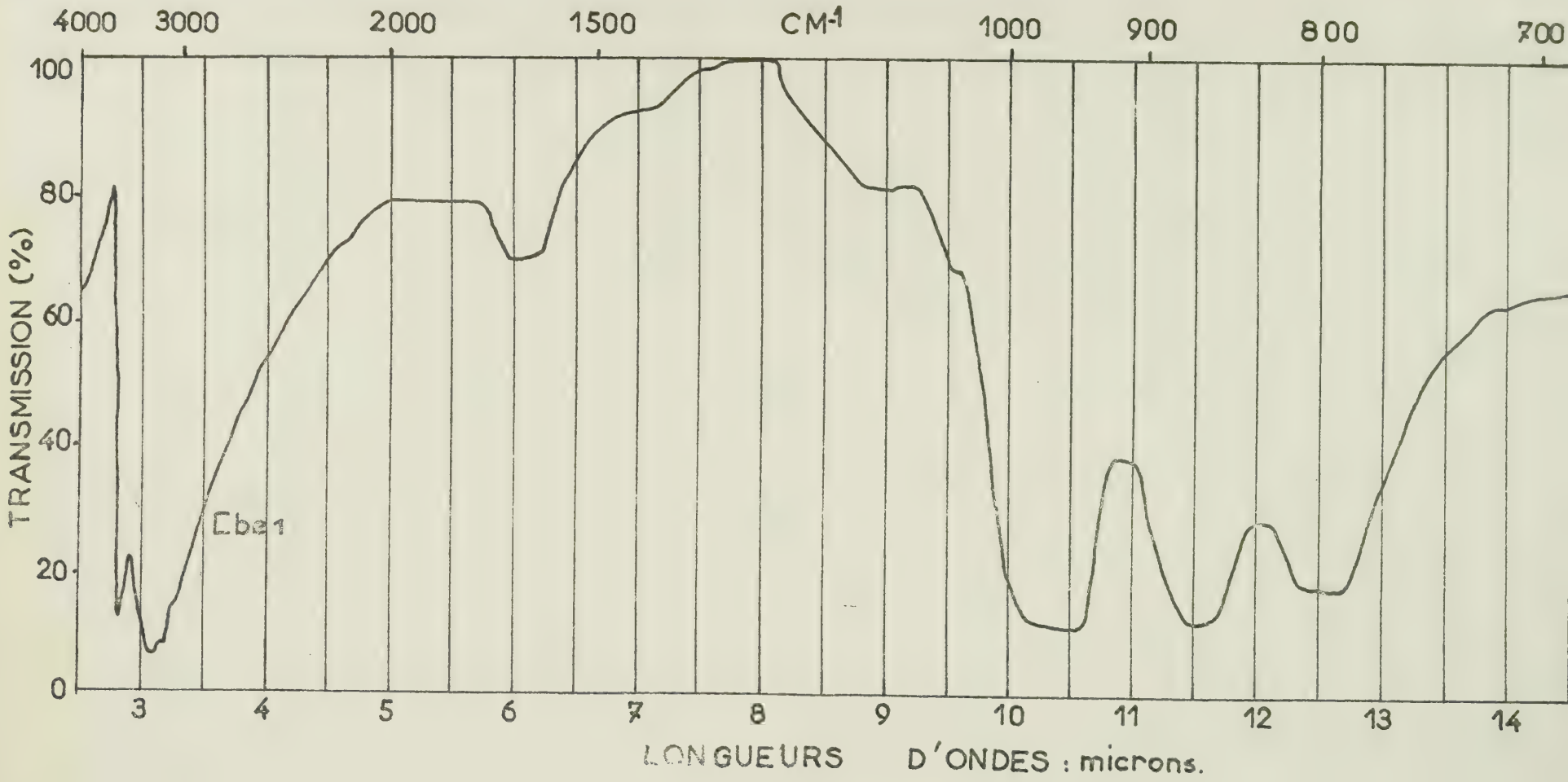
L'intérêt de cette étude est non seulement l'obtention de la phase α, mais la détermination d'une caractéristique du substrat amorphe : ce substrat déshydraté perd de l'oxygène.

Il semble maintenant intéressant de faire un tableau récapitulatif afin de déterminer la température à laquelle commence la décomposition de la phase α.

TABLEAU XXVII

Méthode de préparation de la phase α	Températures correspondant à un début de perte en oxygène	Température à laquelle il n'y a plus de phase α
$V_2 O_4 + V_2 O_5$	610° C	700° C pendant 24 heures
Cuisson de la phase A	$570° < t < 600°$	650° pendant 7 heures
Cuisson du produit au degré d'oxydation 4,40	580°	650° pendant 8 heures

Le dernier résultat obtenu à 580° C donne le renseignement cherché; il montre la difficulté de l'obtention de la phase α à l'état pur (chapitre II). Quoiqu'il en soit son domaine de stabilité est assez grand (350° - 580° C).



$V_2 O_4, 2H_2O$

Fig. 19 A.

VI - ETUDE AUX INFRA-ROUGE DES PRODUITS OXYDES

Ce travail a été effectué avec un appareil I. R. possédant un prisme en chlorure de sodium seulement (domaine utilisable: 4000 cm^{-1} à 750 cm^{-1})

Les études préalables suivantes ont été entreprises :

- Etude du spectre de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$
- Etude des spectres des produits obtenus par déshydratation partielle ou totale de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$.

1°/ Spectre de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ (fig. 19 A)

Ce spectre a déjà été étudié par Madame CABANNES-OTT (7) ; les bandes d'absorption et les attributions données par cet auteur figurent dans le tableau XXVIII.

TABLEAU XXVIII

Position des bandes en cm^{-1}	Interprétation
312 (f) - 402 (m)	
465 (m) - 538 (m)	
612 (m)	
790 (m)	O H
855 (m ou f)	Une des deux est due à V O
955	
1620 (f)	Trace d'eau
1670 (f)	
3275	O H associés par pont hydrogène
3530	O H presque libres
3570	" " "

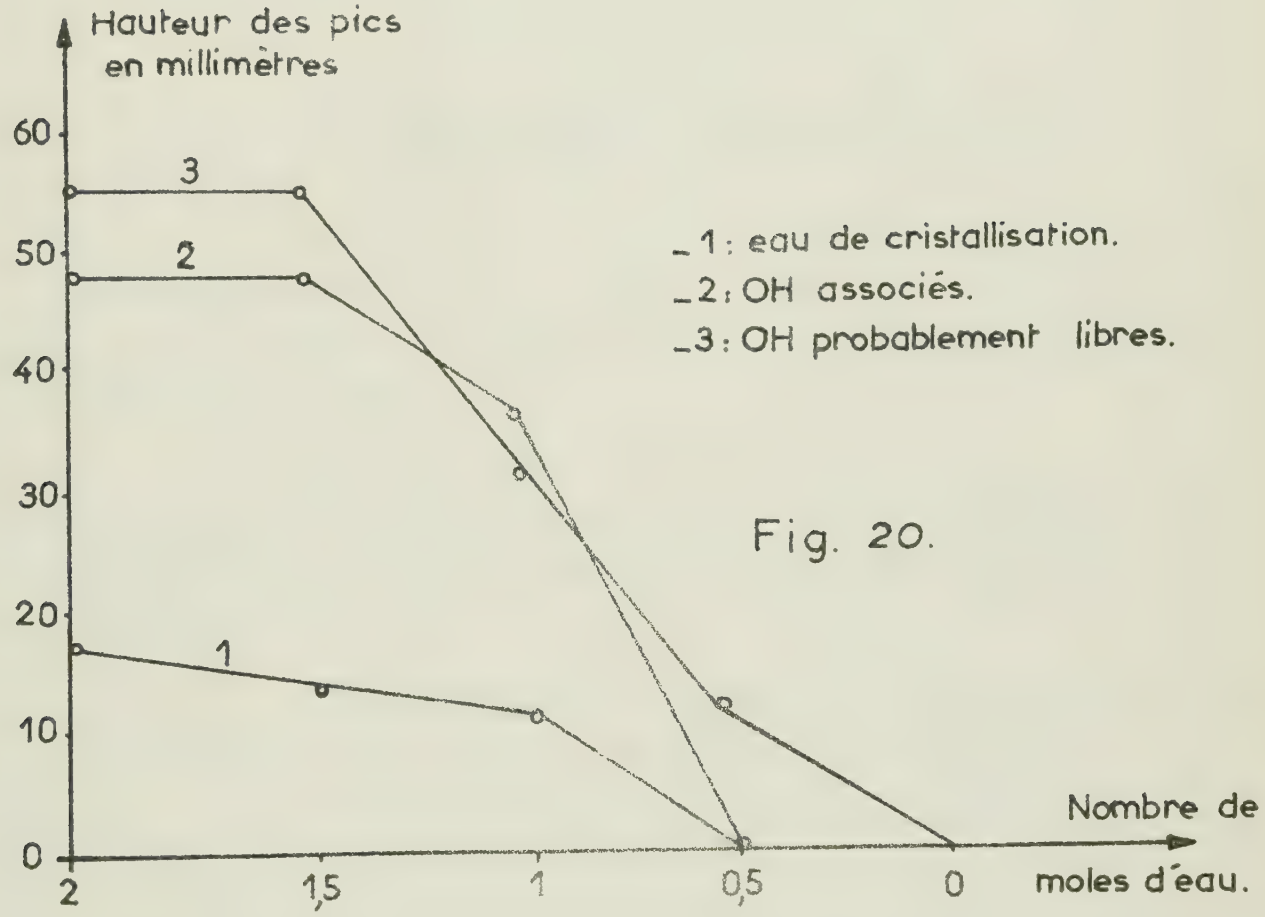

Hauteur des pics
en millimètres
60
50
40
30
20
10
0
3
2
1
2
1,5
1
0,5
0
Nombre de
moles d'eau.
_1 : eau de cristallisation.
_2 : OH associés.
_3 : OH probablement libres.

Fig. 20.

Le spectre que nous avons obtenu présente des bandes assez larges dans les domaines suivants : (780 à 810 cm^{-1}) , (860 à 880 cm^{-1}) , (940 à 980 cm^{-1}) , (1600 à 1675 cm^{-1} avec un léger épaulement à 1675 cm^{-1}) , 3225 cm^{-1} , 3560 cm^{-1} , et nous avons noté que l'absorption pour une bande dépend beaucoup de l'échantillon.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Madame CABANNES-OTT, compte-tenu du mauvais pouvoir séparateur de l'appareil utilisé, en particulier pour les grands nombres d'onde.

2°/ Etude des spectres de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ au cours de la déshydratation

Nous observons, au fur et à mesure que les produits préparés par déshydratation de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ contiennent moins d'eau, une diminution de la profondeur de toutes les bandes jusqu'à obtention d'un spectre continu pour $V_2 O_4$ anhydre et amorphe.

Ceci nous laisse à penser, qu'aucune bande du spectre de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ n'appartient à une vibration V O. Ce résultat est contraire à l'hypothèse émise par Madame CABANNES-OTT pour l'une des bandes obtenue à 855 cm^{-1} ou 950 cm^{-1}.

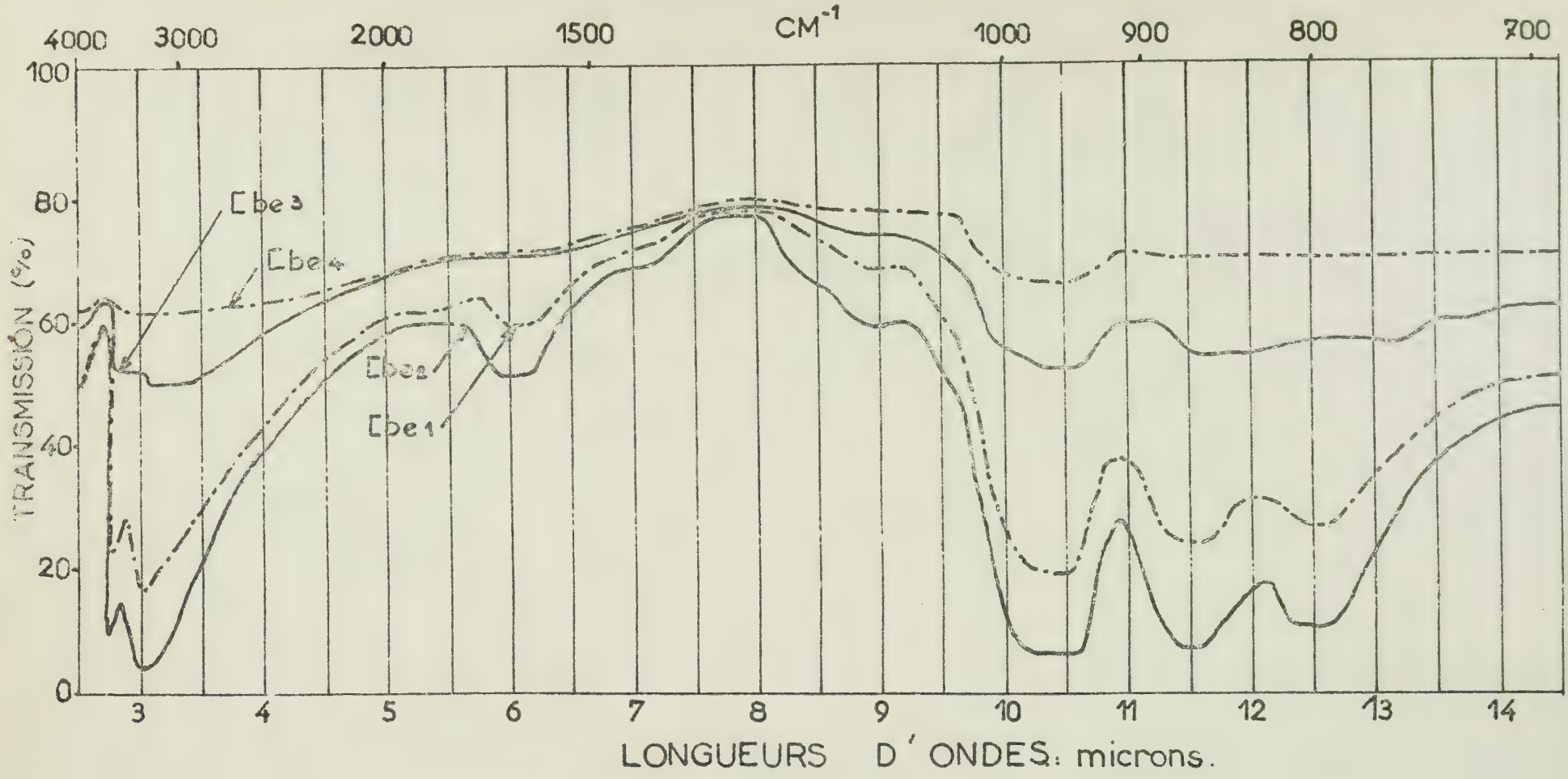
Si nous étudions cette diminution de la profondeur des bandes en fonction de la quantité d'eau, nous remarquons (fig. 20) :

- Un très net départ de l'eau de cristallisation seule dans la phase initiale
- Puis une perte de l'eau correspondant aux O H probablement libres et aux O H associés. La vitesse de disparition de ces derniers est très faible jusqu'à $V_2 O_4$, $H_2 O$.

Cette étude montre :

- Que le phénomène de déshydratation ne progresse pas d'une façon continue dans son ensemble.
- Que le stade $V_2 O_4$, $H_2 O$ joue un rôle particulier dans celle-ci.

Ceci est en accord avec les résultats de CARTILLIER (1).



Cbe 1 : $V_2 O_4, 2H_2O$

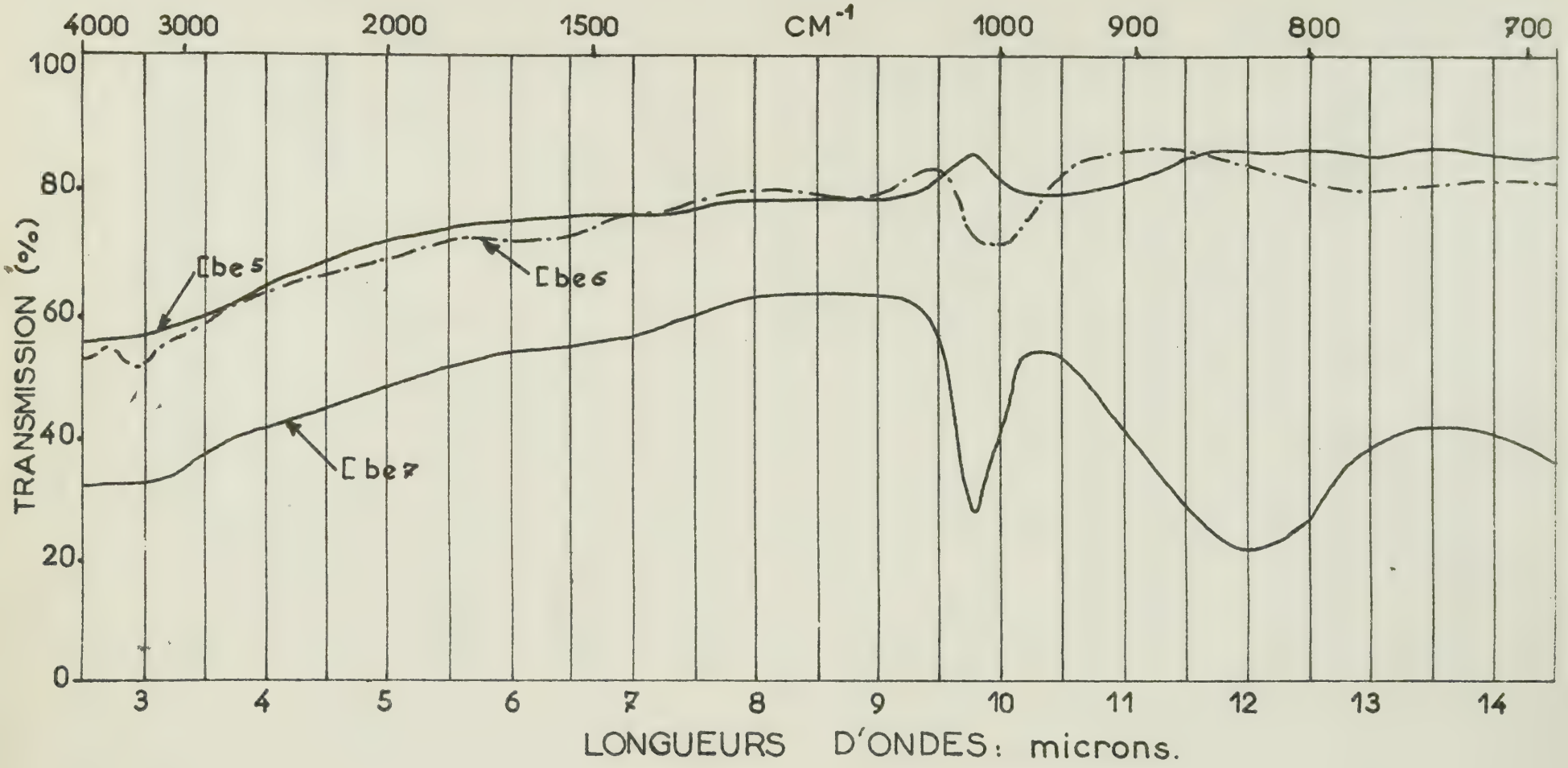
Degrés d'oxydation:

Cbe 2 : 4,04

Cbe 3 : 4,15

Cbe 4 : 4,32

Fig. 19 B



Degrés d'oxydation:

Cbe5 . 4,40

Cbe6 : 4,74

Cbe7 : $V_2 O_5$

Fig. 19 c

Les spectres des produits oxydés anhydres et des produits oxydés hydratés amorphes ou partiellement cristallisés ont ensuite été étudiés.

3°/ Spectres des produits oxydés anhydres

Ces produits, obtenus par déshydratation sous vide des mélanges de formule globale $V_2 O_x \, n \, H_2 O$ / $4 < x < 5$ /, donnent :

- Du degré d'oxydation 4 au degré d'oxydation 4,40, des spectres sans bande d'absorption.
- Après le degré d'oxydation 4,40 des spectres sur lesquels apparaît une bande d'absorption à 1020 cm^{-1}
  Celle-ci appartient au spectre de $V_2 O_5$ (fig. 19 C) et correspond à une vibration propre au réseau de $V_2 O_5$; elle est accidentellement voisine d'une bande du spectre de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ correspondant à une vibration O H.

4°/ Spectres des produits oxydés hydratés

Cette étude a porté sur les produits amorphes et recuits. Dans les deux cas nous avons observé les caractéristiques suivantes :

- Du degré d'oxydation 4 au degré d'oxydation 4,40 (fig. 19 B) la diminution de la profondeur des bandes de l'eau (ce mécanisme de déshydratation étudié en fonction du degré d'oxydation ne s'effectue d'ailleurs pas d'une façon progressive, continue, dans son ensemble).
- Après le degré d'oxydation 4,40, l'apparition de la bande caractéristique de $V_2 O_5$ à 1020 cm^{-1} (fig. 19 C).

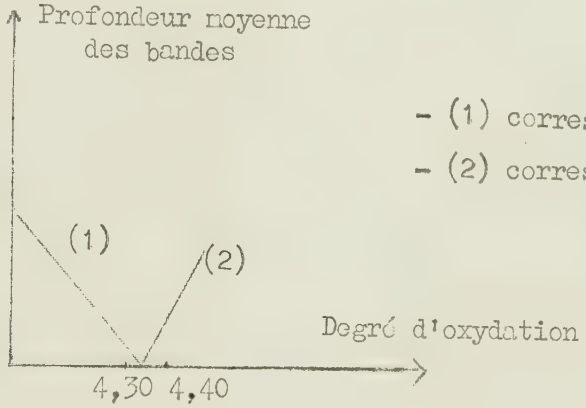
Une étude plus précise des spectres montre :

- Qu'au degré d'oxydation 4,32 il existe seulement et de façon peu intense la bande de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ à 950 cm^{-1}. (bande qui disparaît d'ailleurs la dernière lors de la déshydratation de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$). Elle est de plus, élargie et nettement déplacée vers les grands nombres d'onde.

- Que pour le degré d'oxydation moyen 4,40 cette bande n'existe plus ; on a déjà celle correspondant à $V_2 O_5$ (voir comment la bande s'amorce, fig. 19 C)

L'importance du rôle transitoire joué pour les produits amorphes et recuits, par un degré d'oxydation moyen voisin de 4,34 peut être exprimée par le schéma suivant :

Fig. 21



- (1) correspond aux bandes de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$
- (2) correspond à la bande de $V_2 O_5$.

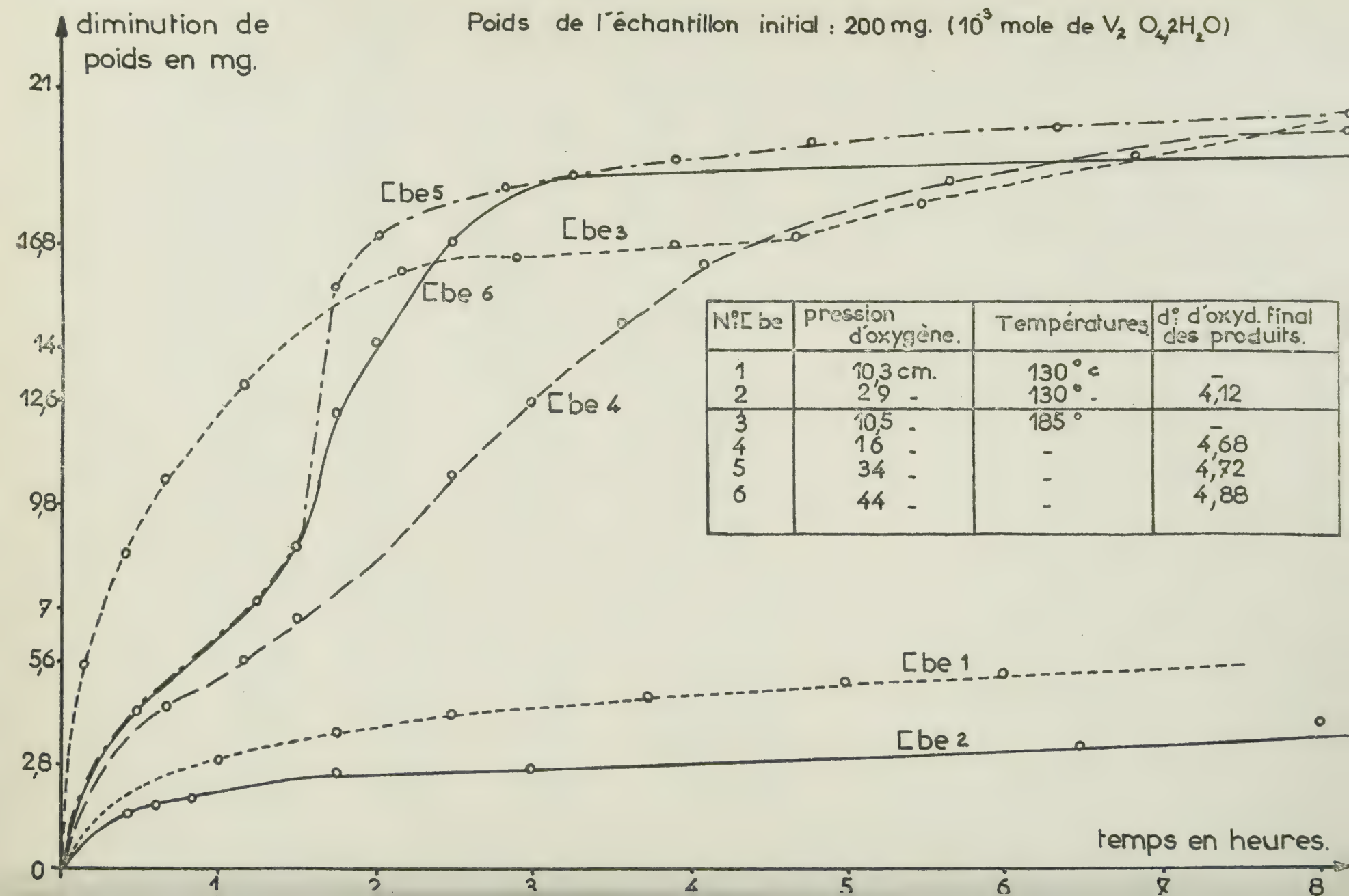
Ceci est en accord avec toutes les études cristallographiques présentées à l'intérieur de ce travail ; son avantage est de prolonger les résultats obtenus dans le domaine des produits amorphes ; ainsi l'on est tenté d'en déduire, que l'oxydation de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ se fait par un processus impliquant le passage à une phase amorphe intermédiaire de degré d'oxydation moyen voisin de 4,34 (comme l'oxydation de $V_2 O_4$ en $V_2 O_5$ pour les produits cristallisés).

Remarques : - La présence d'un peu de $V_2 O_5$ avant le degré d'oxydation 4,34 est probable ; mais le manque de précision de l'appareil et le voisinage des bandes correspondant à $V_2 O_5$ et au groupement O H ne nous permettent absolument pas de nous en rendre compte.

- Le phénomène de déshydratation observé dès le degré d'oxydation 4 est en contradiction avec les dosages directs de l'eau contenue dans les produits (fig. 7).

* * * * * * *

Fig. 22.



N° Cbe	pression d'oxygène.	Températures	d° d'oxyd. final des produits.
1	10,3 cm.	130° c	–
2	2'9 -	130° -	4,12
3	10,5 -	185°	–
4	16 -	-	4,68
5	34 -	-	4,72
6	44 -	-	4,88

Une étude de l'oxydation de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ sous des pressions d'oxygène fixes, à des températures variables croissantes ou à des températures fixes, supérieures à 100° C, a été tentée.

Elle montre que dans ces conditions, la déshydratation s'effectue en deux temps, le deuxième temps commençant seulement lorsque le degré d'oxydation du produit est suffisant.

D'autre part, il semble que la vitesse d'oxydation soit en étroite relation avec celle de déshydratation. En particulier elle doit subir une discontinuité identique à celle remarquée pour la vitesse de déshydratation.

Quelques courbes tracées sont représentées fig. 22, la description et la discussion de l'appareil utilisé sont données chapitre IV ; l'insuffisance de celui-ci, qui permet seulement de déterminer la variation de poids total en fonction du temps et non de façon distincte la perte en eau, la quantité d'oxygène fixé , est le principal handicap pour une étude détaillée des mécanismes correspondant à ces phénomènes.

* * * * * * *

- CHAPITRE IV -

ETUDE DES METHODES EXPERIMENTALES

* * * * * *

I - PREPARATION DU DIHYDRATE DE L'OXYDE VANADEUX

Le mode opératoire utilisé pour sa rapidité et sa simplicité consiste en une réduction d'une suspension d'anhydride vanadique dans de l'eau bouillante par de l'anhydride sulfureux (réf. 2) On obtient en quelques heures une solution bleue que l'on filtre et porte à l'ébullition.

Le dihydrate de l'oxyde vanadeux se dépose par suite de la décomposition du sulfite de vanadium de formule probable $V_2 O_4$, 2 S O_2 , n H_2 O.

Ayant opéré en solution assez diluée, nous n'avons pas eu d'ennuis en ce qui concerne "l'ébullition tumultueuse de la solution sulfureuse" (réf. 6).

Nous devons noter aussi la préparation intéressante donnée par SCHWARMANN (3) : synthèse de $V_2 O_4$, 2 H_2 O par chauffage à 110° C, en ampoule scellée, d'un mélange stœchiométrique de $V_2 O_5$ et de Vanadium en poudre en présence d'eau et rappeler que nous avons obtenu la phase A suivant un processus identique :

$$(V + V_2 O_5)_{\text{degré d'oxydation} = 4,20} \xrightarrow{\text{ampoule scellée en présence d'eau - 180°}} \text{Phase A + phase amorphe.}$$

Or l'on sait :

- Que l'on obtient toujours $V_2 O_4$, 2 H_2 O lorsqu'on le recuit à 180° C, même s'il reste un peu d'oxygène dans l'ampoule scellée.
- Qu'il existe la réaction :

$$(V_2 O_4 , 2 H_2 O + V_2 O_5)_{\text{degré d'oxydation} = 4,08} \xrightarrow{180°} \text{Phase A + phase amorphe (probablement } V_2 O_4)$$

En conséquence, l'hypothèse suivante semble pouvoir être émise :

$$(V + V_2 O_5)_{\text{degré d'oxydation} = 4,20} \longrightarrow V_2 O_4, 2 H_2 O + V_2 O_5$$

$$V_2 O_4 , 2 H_2 O + V_2 O_5 \longrightarrow \text{Phase A + phase amorphe } (V_2 O_4)$$

La même hypothèse est possible pour expliquer la réaction :

$$(V_2 O_3 + V_2 O_5)_{\text{degré d'oxydation} = 4,20} \longrightarrow \text{phase A + phase amorphe.}$$

II - MESURE DU DEGRE D'OXYDATION MOYEN DES PRODUITS (Réf. 9)

1°/ Définition

Nous rappelons que le degré d'oxydation moyen x du vanadium dans les produits est défini comme suit :

$$x = \frac{n \cdot 4 + n' 5}{n + n'}$$

n = nombre d'ions V^{+4} dans le mélange

n' = nombre d'ions V^{+5} dans le mélange.

2°/ Principe du dosage

Ce dosage est un dosage potentiométrique reposant sur les deux équations d'oxydo-réduction suivantes :

$Ce^{+4} + e^- \longrightarrow Ce^{+3}$ $\quad E_o = 1,44$ volts en milieu acide N

$V O_2^+ + 2 H^+ + e^- \longleftrightarrow V O^{++} + H_2 O$ $\quad E_o = 1,18$ volts en milieu acide N

L'ion cérique est donc capable d'oxyder quantitativement l'ion vanadyle en milieu acide et l'étude de la variation de potentiel du système nous permettra de déterminer précisément le point d'équivalence.

3°/ Mode opératoire - calcul du degré d'oxydation moyen

Le mélange est dissous dans de l'acide sulfurique 2 N.

Les ions V^{+4} donnent des ions vanadyles VO^{++}

Les ions V^{+5} donnent des ions vanadiques VO_2^+

On dose :

1) v_1 cm^3 de la solution formés de

x ions VO^{++}

y ions VO_2^+

par v cm^3 de solution cérique.

2) Après réduction en ions vanadyles des ions vanadiques, v_1 autres cm^3 de la solution par V cm^3 de solution cérique

Si z = titre de la solution cérique

$$x = \frac{v\,z}{1000}$$

$$x + y = \frac{V\,z}{1000}$$

ce qui donne :

$$y = \frac{z}{1000}(V - v)$$

Le degré d'oxydation moyen x cherché sera donc :

$$x = \frac{4\,v\,z + 5\,(V\,z - v\,z)}{V\,z}$$

$$\boxed{x = 5 - \frac{v}{V}}$$

Nous tenons à signaler qu'un milieu suffisamment acide est nécessaire pour la stabilité des solutions de sulfates de vanadyle (réf. 10) et des solutions cériques.

4°/ Etude de la précision du dosage

Nous avons utilisé pour effectuer ce dosage :

- Une burette de précision au 2/100 de cm^3.
- Un potentiomètre Métrohm au milli-volt avec une électrode de référence au Calomel et une électrode de platine.
- Un ultrathermostat Colora afin de chauffer le liquide à doser à une température voisine de 60° C.

Nous en avons étudié la reproductibilité avec des solutions de titre connu et déterminé ainsi l'erreur effectuée sur la valeur du degré d'oxydation. Les résultats obtenus permettent de dire que, d'une façon générale, nous avons :

$$\boxed{x_{\text{expérimental}} = x_{\text{vrai}} \pm \frac{2}{100}}$$

Il est possible de faire le calcul d'erreurs théorique :

$$x = 5 - \frac{v}{V} \quad \text{soit} \quad x = f(v\ ,\ V)$$

Nous considérerons v et V comme des variables indépendantes.

En conséquence :

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right) dv + \left(\frac{\partial x}{\partial V}\right) d\,V$$

$$dx = \frac{dv}{V} + \frac{v}{V} \cdot \frac{dv}{V}$$

Si l'on se place dans un cas particulier et si l'on suppose que les erreurs s'ajoutent on obtient :

$$\left|\Delta x\right| = \left|\frac{0{,}02}{2}\right| + \left|\frac{0{,}02}{2}\right| = \frac{2}{100}$$

$$\boxed{\Delta x = \pm \frac{2}{100}}$$

pour $V = 2\ cm^3$

$$\Delta v = \pm\ 0{,}015\ cm^3$$

$$\frac{v}{V} = 1$$

Ceci est l'erreur maximum car en général on a : $V > 2$, $\frac{v}{V} < 1$.

Pour obtenir d'une façon certaine cette précision il est nécessaire d'opérer avec précaution lorsque l'on réduit la solution par l'anhydride sulfureux ou lorsque l'on chasse celui-ci.

Par exemple : - Barbotage de $S\,O_2$ dans la solution par l'intermédiaire d'un tube effilé mince ou réduction lente de celle-ci par contact avec une atmosphère de $S\,O_2$.

- Elimination lente de $S\,O_2$ à l'aide d'un épiradiateur afin d'éviter les projections.

III - DISPOSITIF UTILISE POUR L'ETUDE DE LA DESHYDRATATION

Nous avons employé la balance de Mac Bain qui fut déjà décrite par CARTILLIER (réf. 1) mais nous disposions d'un cathétomètre au centième de mm. Dans ce cas, l'erreur de lecture fut au maximum de ± 0,02 mm.

Nous pensons utile de prouver par quelques chiffres que les accidents dont nous avons parlé ne proviennent pas d'une erreur de mesure.

TABLEAU XXIX

Echantillon au degré d'oxydation moyen 4,40 - Température de l'isotherme 158° C.

Δ t en minutes	y = position du repère lue en cm	Δ y en cm
0	77,131	0
50	77,252	0,121
80	77,258	0,127
120	77,280	0,149
140	77,310	0,179

Un calcul d'erreurs sur la quantité d'eau sera donné dans le paragraphe suivant.

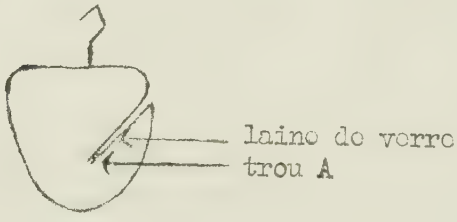
Nous avons aussi été obligés de modifier la nacelle utilisée. En effet, pour les échantillons au degré d'oxydation moyen 4,12 - 4,26 et pour des températures supérieures ou voisines de 200° C, nous avions des projections de produit à l'extérieur de la nacelle.

Ce phénomène s'explique par une vitesse de déshydratation rapide à laquelle s'ajoute probablement une très grande variation de surface spécifique.

Pour éviter cet ennui, nous avons d'abord utilisé le type de panier indiqué (fig. 23) réf. 11.

Fig. 23

Comme ce procédé n'était pas assez efficace, nous avons transformé ce type de nacelle en celui représenté (fig. 23 bis).



Il nous était alors possible d'empêcher le produit de sortir en introduisant de la laine de verre qui bouchait le trou A.

La lecture des températures a été effectuée à l'aide d'un thermomètre au degré, se trouvant à l'intérieur de la balance Mac Bain.

Pour des températures inférieures à 230° C, la stabilité est très bonne car nous utilisons un bain d'huile ; pour des températures plus élevées la précision est de l'ordre de ± 2° C.

En ce qui concerne le temps de non isothermicité du départ, nous avons 10 minutes dans le cas du bain d'huile et environ 20 minutes dans le cas du four, ce qui est très gênant pour faire une étude cinétique.

IV - DETERMINATION DE LA QUANTITE D'EAU

Nous avons tout d'abord déterminé la quantité d'eau contenue dans les produits par l'intermédiaire du dosage précédent. Mais cette méthode indirecte est peu précise (± 3 % environ), car elle fait intervenir un grand nombre d'erreurs (erreurs sur le degré d'oxydation, la pesée, la mesure des volumes, le titre de la liqueur cérique).

Pour plus de précision nous avons ensuite déterminé la quantité d'eau dans les produits par déshydratation sous vide à une température de 350° C (cas des courbes fig. 7) ceci parce que les réseaux de déshydratation tracés montrent que les courbes, pour un degré d'oxydation donné du produit, tendent vers une limite atteinte à une température voisine de 300° C. De plus, les produits se déshydratant très rapidement à cette température, nous avons opéré sur un laps de temps très court (2 heures) afin d'éviter le début d'une perte en oxygène (fig. 18).

En fait, nous avons tout simplement essayé de nous placer à la fin du phénomène de déshydratation et avant le début de la perte en oxygène. Pour s'en assurer nous avons vérifié l'invariabilité du degré d'oxydation pendant l'expérience.

Comme nous opérons toujours sur de petites quantités de produits, nous avons dû utiliser la balance Mac Bain pour être certains d'obtenir une bonne précision. La méthode la plus simple était évidemment de déshydrater les produits à l'intérieur d'un four Adamel et de les peser avant et après l'expérience. Mais si nous étudions l'erreur possible :

P_o = poids de produit initial en mg

P_1 = poids de produit après déshydratation en mg

P_g = poids correspondant au groupement $V_2 O_x$ en g.

La composition des mélanges étant représentée par la formule globale $V_2 O_x \; n H_2 O$, nous avons :

$$n = \frac{(P_o - P_1) \times P_g}{P_1 \times 18} = K \cdot \frac{P_o - P_1}{P_1}$$

Nous négligerons l'erreur sur K et calculerons dn comme si les variables étaient indépendantes.

$$dn = K \cdot \left[\frac{d P_o}{P_1} + \frac{P_o}{P_1^2} \cdot d P_1 \right]$$

Application numérique :

$$\Delta p_1 = \Delta p_o = \pm 0{,}2 \text{ mg}$$

$$p_o = 80 \text{ mg}$$

$$p_1 = 65 \text{ mg}$$

$$K \approx 10$$

$$|\Delta n| = 10\left[\frac{0{,}2}{65} + 80 \cdot \frac{0{,}2}{(65)^2}\right]$$

$$|\Delta n| = 0{,}06$$

$$\left[\begin{array}{l} n = A \pm 0{,}06 \\ 1{,}8 < A < 2{,}4 \\ \left|\frac{\Delta n}{n}\right| = \frac{3}{100} \end{array}\right.$$

Si nous nous plaçons maintenant dans le cas de la balance Mac Bain :

s : sensibilité du ressort en mm/mg

p : poids de l'échantillon en mg

y : variation de longueur du ressort pendant l'expérience en mm.

$$n = \frac{y\,s \times p_g}{(p - \frac{y}{s}) \times 18} = K \cdot \frac{y}{s\,(p - y)}$$

d'où $n = f(K, s, p, y)$

Nous négligerons les erreurs sur K et s; ainsi l'erreur sur n est fonction seulement de p et de y, deux variables que nous prendrons comme indépendantes.

$$dn = \left(\frac{\partial n}{\partial y}\right)_p \cdot dy + \left(\frac{\partial n}{\partial p}\right) \cdot dp$$

$$dn = \frac{K}{s^2 (p - y)^2}\left[\left(s\,(p - y) + y\,s\right) dy + ys\ dp\right]$$

Application numérique :

$s = 0{,}6$ mm/mg

$p = 80$ mg $\qquad \Delta p = \pm 0{,}2$ mg

$y = 7$ mm $\qquad \Delta y = \pm 0{,}02$ mm $\pm 0{,}01$ mm

↓ erreur correspondant à une variation de température du ressort de ($\pm$ 1°5 C).

$$|\Delta n| = \frac{174}{18 \cdot 1900}\left[\left(0{,}6\,(73) + 7 \cdot 0{,}6\right)\ 0{,}03 + 7 \cdot 0{,}6 \cdot 0{,}2\right]$$

$$|\Delta n| \simeq 0{,}012 \text{ mole}$$

d'où

$$\left[\begin{array}{l} n = A \pm 0{,}012 \text{ mole} \qquad 1{,}8 < A < 2{,}40 \\ \left|\frac{\Delta n}{n}\right| \simeq \frac{1}{200} \end{array}\right.$$

Pour vérification, nous avons déterminé les valeurs de n par la méthode suivante (réf. 11) : oxydation des produits en présence d'air à une température d'environ 550° C. Dans ces conditions nous avons formation d'anhydride vanadique cristallisé, tel que :

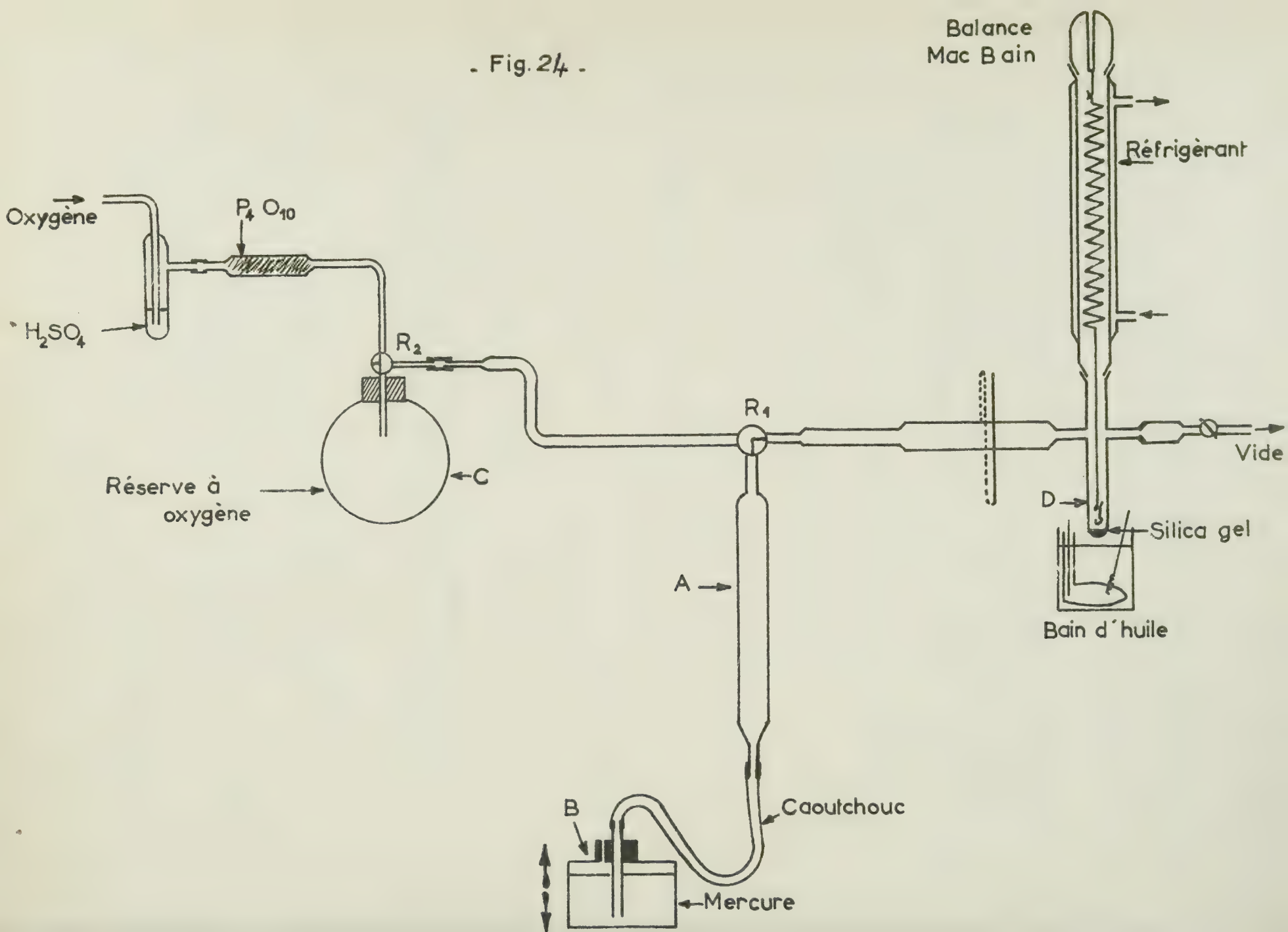
$$V_2 O_x , n H_2 O + \frac{5 - x}{2} O_2 \longrightarrow V_2 O_5 + n H_2 O$$

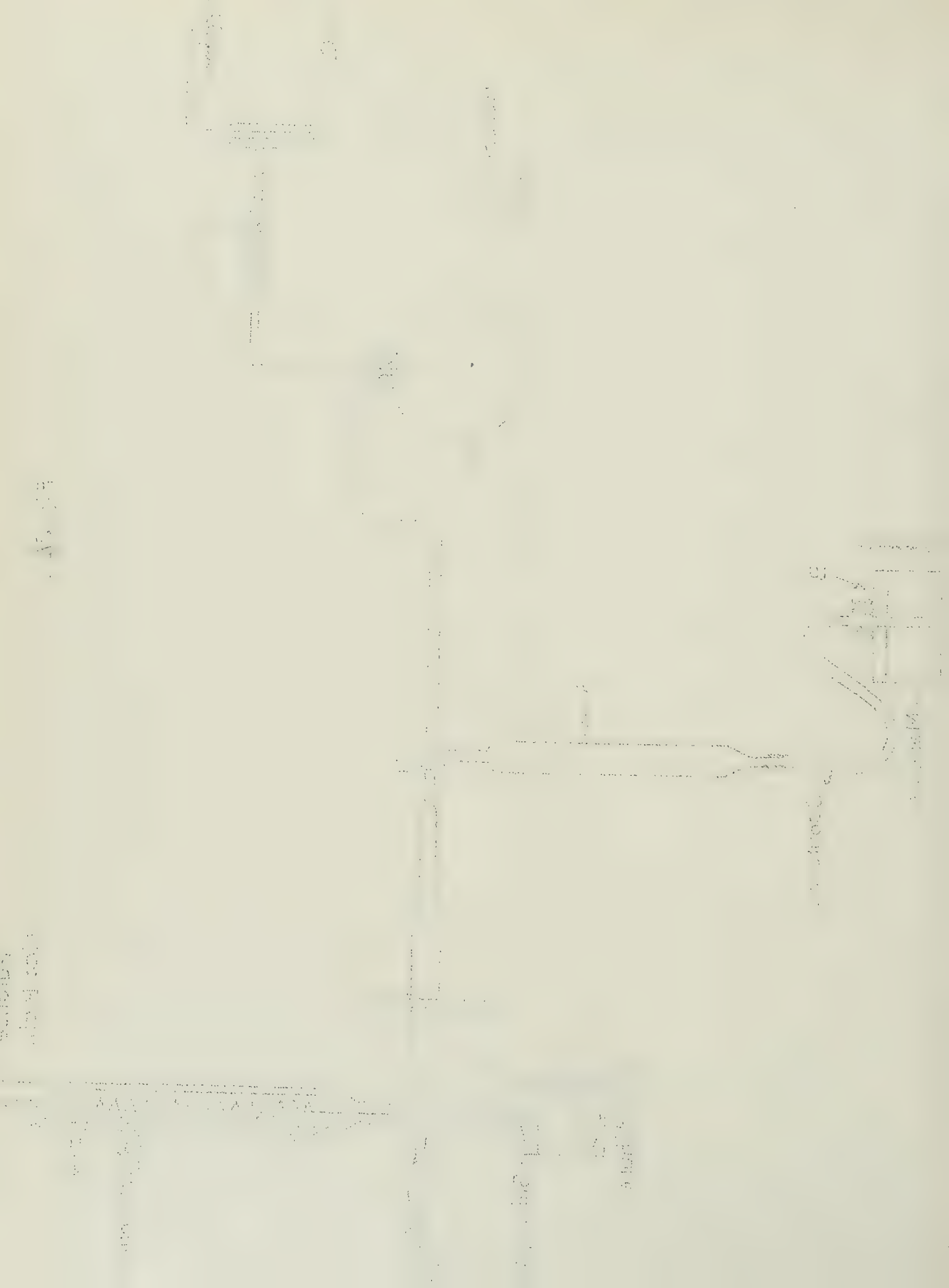
Le degré d'oxydation x de l'échantillon initial est calculé ; il suffit alors de peser le produit au début et à la fin de la manipulation. La différence de poids nous permet de calculer n.

Nous ferons dans ce cas la même remarque que précédemment pour la précision, mais nous y ajouterons que, si la perte d'eau et le gain d'oxygène se compensent en poids, l'erreur obtenue peut être très importante.

Aux erreurs d'expérience près les résultats trouvés sont semblables aux précédents, ce qui est une preuve de la non superposition des mécanismes de déshydratation et de perte en oxygène.

- Fig. 24 -


Balance
Mac Bain
Réfrigérant
Oxygène
P_4O_{10}
H_2SO_4
R_2
R_1
Vide
Réserve à
oxygène
C
D
Silica gel
A
Bain d'huile
B
Caoutchouc
Mercure



V - MESURE DES DENSITES

La mesure des densités a été faite par une méthode pycnométrique (réf. 12) le liquide utilisé étant l'orthodichlorobenzène.

Pour s'assurer d'une bonne précision, lors du remplissage des pycnomètres, nous avons opéré dans un bain thermostatisé à une température légèrement supérieure à celle de la salle.

VI - DISPOSITIF UTILISE POUR L'OXYDATION DU DIHYDRATE DE L'OXYDE VANADEUX A DIFFERENTES TEMPERATURES & SOUS DES PRESSIONS D'OXYGENE CONSTANTES

Ce dispositif est représenté fig. 24.

1°/ Description

Il est constitué :

- D'une balance Mac Bain
- D'une réserve à mercure formée par le tube A et le flacon B
- D'une réserve d'oxygène C
- D'un bain d'huile.

2°/ Fonctionnement de l'appareil

a) On suspend à l'extrémité de la tige prolongeant le ressort une nacelle contenant une quantité connue de produit à étudier.

b) On fait le vide dans l'ensemble Balance Mac Bain, tube A. Le mercure monte alors dans le tube A jusqu'à ce que la différence des niveaux de celui-ci dans A et B soit d'environ 76 cm. On arrête le système de pompage après une ou deux heures, et l'on s'assure de l'étanchéité de l'appareil.

c) Cette vérification faite, on introduit à l'aide du robinet R_1 de l'oxygène dans le tube A. (l'ensemble : C, tube de C à R_1 ayant été purgé une fois pour toutes, puis rempli d'oxygène sec par l'intermédiaire de R_2. L'oxygène utilisé provient d'une bouteille de gaz comprimé).

On tourne ensuite R_1 et introduit l'oxygène dans la balance Mac Bain.

Il est nécessaire de ne pas créer une trop grande différence de pression entre A et la balance Mac Bain car le ressort oscille d'autant plus que cet écart est important et le panier peut alors se décrocher en touchant le fond du tube.

La pression étant stabilisée dans l'ensemble balance Mac Bain, A , on envoie à nouveau de l'oxygène dans A, puis dans la balance Mac Bain et ainsi de suite, jusqu'à obtention d'une pression voisine de la pression désirée.

d) Le réglage de la pression dans l'ensemble, balance Mac Bain, tube A, isolé du reste de l'appareil par l'intermédiaire de R_1 se termine par déplacement du flacon B, lorsque l'équilibre thermique est atteint. En effet, nous chauffons la partie D de la balance Mac Bain, ce qui crée une surpression à l'intérieur de l'appareil et un temps non isobare correspondant au temps de non isothermicité dont nous avons parlé paragraphe 3.

e) Au cours de l'expérience nous avons une déshydratation et une oxydation, mais la variation de pression est seulement due au deuxième phénomène car nous avons mis à l'intérieur de D du silica gel afin de fixer la vapeur d'eau.

La stabilité de la pression est assurée si nécessaire, par le déplacement de B.

Quant à la variation de poids du produit se trouvant dans la nacelle, elle dépend des deux phénomènes et est observée comme pour les déshydratations. La précision est alors la même, c'est-à-dire qu'il nous est possible d'apprécier des variations de poids de $\pm \frac{2}{600}$ mg pour s $\simeq$ 0,6 mm/mg.

3°/ Précision

La détermination de la pression a été faite au mm près. Ceci donne pour les expériences réalisées une erreur relative inférieure au centième.

Dans ces conditions le réglage de la pression au cours de l'expérience n'est pas nécessaire ; on peut d'ailleurs le vérifier par le calcul :

Soit : $\triangle n$ = nombre de moles d'oxygène fixées.

V = volume de l'appareil utilisé pendant l'expérience.

V_1 = volume de l'appareil à 20°.

V_2 = volume de l'appareil chauffé, c'est-à-dire D, ceci tel que :

$V = (V_1 + V_2)$ pression = P

Calculer d P est notre but actuel :

$$PV_1 = n_1 RT_1$$

$$PV_2 = n_2 RT_2$$

$$dP\ (V_1 + V_2) = dn_1\ RT_1 + dn_2\ RT_2$$

Nous supposerons que $dn = dn_2$ puisque l'on ne peut connaître dn_1 et dn_2.

En conséquence :

$$dP \cdot V = dn \cdot RT_2$$

$$\boxed{dP = \frac{RT_2}{V} \cdot dn}$$

Calcul de $\triangle n$:

Si + 5 = degré d'oxydation final du produit

p = poids de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ utilisé en mg

201,9 = poids moléculaire de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$

On a : $$\boxed{\triangle n = \frac{p \cdot 10^{-3}}{404}}$$

Application : P = 100 mm (plus petite valeur utilisée)

T_2 = 180° C (température de l'ensemble des expériences)

V = 4 l

p = 70 mg (poids moyen utilisé).

Les calculs donnent $\Delta P = 0,8$ mm ; si P était plus grand nous aurions une variation ΔP encore plus faible.

Ceci est en accord avec l'expérience, et dans ces conditions le dispositif de réglage ne nous sert que pour la fixation de la pression à une valeur bien déterminée.

Remarque : Il est bien évident qu'il faudrait ajouter à cet appareil un dispositif qui nous permette de lire le volume d'oxygène fixé en fonction du temps. Pour cela il serait nécessaire de réduire le volume de l'ensemble, et d'étudier le déplacement du mercure de façon continue.

4°/ Spectres infra-rouge (réf. 13)

Les produits mélangés à du bromure de potassium broyé et tamisé (tamis le plus fin 0,5 mm) ont été pastillés.

Les pastilles utilisées étaient d'épaisseur semblable, la concentration des produits dans KBr variant de 3 à 5 %. Une étude préalable avait permis de constater que dans ces conditions les spectres sont comparables.

* * * * * *

INTERPRETATION GENERALE

DES PHENOMENES D'OXYDATION

* * * * *

Nous allons essayer de rassembler les résultats obtenus dans le cadre de l'oxydation à la température de la salle et d'en donner une interprétation possible.

- Premier groupe de faits :

1°/ Du degré d'oxydation 4 au degré d'oxydation 4,04, l'oxydation est très rapide (fig. 1 - Cbe 1).

2°/ Au degré d'oxydation 4,04 le produit a une teinte brune.

3°/ Le début de l'oxydation s'accompagne globalement d'une fixation d'eau (fig. 7 - Cbe B).
Nous avons par exemple, deux moles d'eau au degré d'oxydation 4, et 2,2 moles au degré d'oxydation 4,04.

4°/ L'étude aux I.R. donne cependant un point de vue nettement contradictoire et suggère que l'on a au contraire, une diminution de la teneur en eau.
Une explication de ce fait curieux est actuellement impossible car elle nécessiterait une étude plus complète.
Il est cependant possible de penser que le début de l'oxydation s'accompagne d'une perte en eau très limitée et rapide suivie d'une augmentation de la teneur en eau également rapide ; ce fait ayant pu passer inaperçu au dosage chimique par suite d'un manque de mesures aux degrés d'oxydation très voisins de 4.
Ainsi la courbe de la quantité d'eau contenue dans les produits, tracée en fonction du degré d'oxydation, serait au départ orientée vers le bas.

Interprétation possible de ces phénomènes :

$$V_2O_4 , 2H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow V_2O_5 + 2H_2O \qquad (1)$$

Réaction rapide.

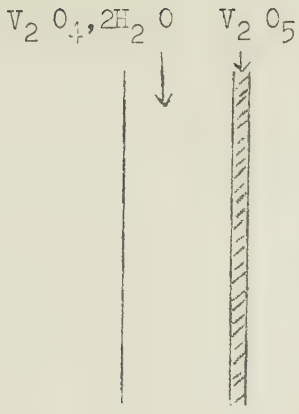


Fig. 25

$V_2 O_5$ forme sur $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ une couche mince, adhérente, qui lui donne sa couleur orangée.

Remarque : il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'admettre que $V_2 O_5$ soit anhydre ; il peut très bien être sous une forme hydratée. La forme anhydre est cependant suggérée par l'étude aux I.R. et par le fait que du $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ resté dans de l'oxygène sec devient brun. (Exp. Cartillier, Chapitre III).

- Deuxième groupe de faits :

1°/ La réaction se bloque au degré d'oxydation 4,04 pendant un temps très long (environ deux mois) Fig. 1 - Cbe 1.

2°/ La teneur en eau augmente.

3°/ Le produit devient vert.

Interprétation possible de ces phénomènes :

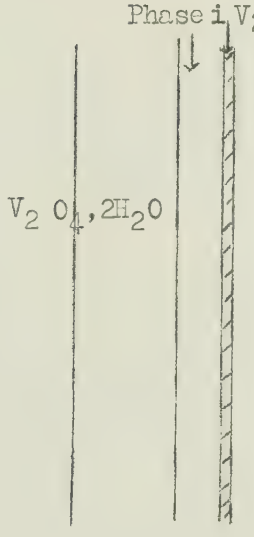


Fig. 26

L'on peut penser, par extrapolation à la température de la salle de la réaction :

$V_2 O_4$, $2 H_2 O + V_2 O_5 \longrightarrow$ A + Phase amorphe

en ampoule scellée en présence d'eau à 180° C

que l'on a :

$V_2 O_4$, $2 H_2 O + V_2 O_5 + H_2 O \longrightarrow$ phase i (2)

la phase i étant amorphe, fortement hydratée et la réaction (2) très lente.

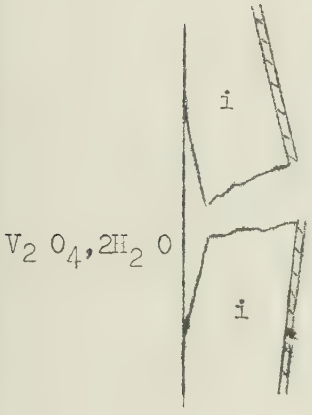
Celle-ci permet ainsi d'expliquer les trois faits notés ci-dessus, la teinte verte étant celle de la phase i.

- Troisième groupe de faits :

1°/ Le degré d'oxydation réaugmente : fig. 1 - Cbe 1.

2°/ La teneur en eau continue à croître : fig. 7 - Cbe B.

Interprétation :



D'après la réaction (2), la phase i contient beaucoup plus d'eau que V_2O_4 , $2H_2O$; son volume spécifique est donc probablement beaucoup plus grand.

Il est alors possible de penser que i se fissure mettant ainsi à l'air du V_2O_4 , $2H_2O$ non oxydé.

Dans ces conditions le phénomène d'oxydation redémarre par l'intermédiaire de la réaction (1), tandis que se poursuit l'hydratation par l'intermédiaire de (2).

Fig. 27

- Quatrième groupe de faits :

1°/ L'oxydation continue.

2°/ La quantité d'eau continue à augmenter encore un peu, passe par un maximum assez large à un degré d'oxydation d'environ 4,12 puis décroît.

Interprétation :

Le phénomène d'oxydation se poursuit par suite des mécanismes précédents auxquels s'ajoute la réaction (3) :

$$i + O_2 \longrightarrow V_2O_5 + H_2O \quad (3)$$

Réaction extrêmement lente.

Au fur et à mesure que la fissuration se poursuit la surface fraîche de V_2O_4 , $2H_2O$ mise en contact avec l'air diminue alors que celle de i augmente. En conséquence, le phénomène d'hydratation perd de l'importance

tandis que la réaction (3) devient prépondérante (ceci malgré la lenteur de (3) et parce que la surface de i en contact avec l'air devient très importante).

Ainsi le maximum large de la Cbe B - Fig. 7 s'explique (superposition des réactions 3 et 2), puis l'orientation vers le bas de cette même courbe (prépondérance de la réaction 3, période de fissuration importante).

- Cinquième groupe de faits :

1°/ La quantité d'eau continue à diminuer mais de plus en plus lentement.

2°/ La vitesse d'oxydation est presque nulle pour un degré d'oxydation voisin de 4,70 (des produits laissés à l'air pendant deux ans n'ont jamais dépassé le degré d'oxydation 4,80).

3°/ Au degré d'oxydation 4,40 - 4,45, il n'existe plus de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$.

Interprétation :

Tant qu'il existe du $V_2 O_4$, $2 H_2 O$, nous avons tous les mécanismes donnés précédemment. Mais avec la disparition de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$, le phénomène de fissuration qui a déjà perdu de l'importance cesse (diminution de la vitesse d'oxydation, fig. 1 - Cbe 1.)

La surface de i en contact avec l'air ne peut plus augmenter ; il reste seulement la réaction (3) qui est extrêmement lente. La vitesse d'oxydation continue alors à diminuer pour devenir presque nulle, de même pour la vitesse de déshydratation.

L'ensemble de ces mécanismes, quoique complexes, permettent d'expliquer comment varie la vitesse d'oxydation et de déshydratation. Il reste cependant à vérifier dans quelle mesure ils sont conciliables avec d'autres faits : étude des produits recuits et de la déshydratation.

Produits recuits

Nous savons que les spectres suivants sont obtenus après recuisson des produits oxydés (voir fig. 2 - Chapitre III) :

- Au degré d'oxydation 4,10 : spectre de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$
- " " 4,26 : spectre de A
- " " 4,40 : " "
- " " 4,80 : spectre d'une phase qui est probablement du $V_2 O_5$

et nous avons signalé la disparition plus rapide de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ et l'apparition tardive de la phase A.

L'explication de ces phénomènes peut être faite en admettant que la phase i, phase au degré d'oxydation possible 4,34 (cf. I.R) ~~ou phase qui évolue jusqu'à ce degré d'oxydation,~~

- reste amorphe par recuisson
- ne réagit pas sur $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ pour donner la phase A (ceci en accord avec le fait qu'un mélange formé par de l'hydrate de Glemser et de l'hydrate de Gain ne donne pas A)

mais que A s'obtient par action de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ sur $V_2 O_5$.

Pour ce faire, il doit exister une certaine quantité de $V_2 O_5$ dans les produits oxydés d'où la nécessité de la transformation en $V_2 O_5$ d'une partie notable de i.

Dans ces conditions A ne peut apparaître qu'après le maximum de la courbe B - fig. 7, c'est-à-dire pour un degré d'oxydation voisin de 4,20. Ce mécanisme explique à lui seul la disparition plus rapide de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ et l'apparition tardive de A.

Mais cette explication n'est pas absolument satisfaisante.

En effet, il est assez difficile d'admettre que la phase i est absolument incristallisable ; d'autre part, la formation de A ne peut être due, dans tout le domaine de degré d'oxydation où il apparaît, à la seule action de $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ sur $V_2 O_5$, sinon A serait inexistant au degré d'oxydation 4,40, valeur pour laquelle $V_2 O_4$, $2 H_2 O$ a complètement disparu dans les produits oxydés.

Il est donc bien certain que les phénomènes de recuisson sont beaucoup plus complexes que ceux envisagés, et la non possibilité de la formation de A par action de V_2O_4, 2 H_2O sur V_2O_5 au degré d'oxydation 4,40 laisse à penser que la phase i est plutôt une phase qui évolue au cours du début de l'oxydation et qui possède au degré d'oxydation moyen 4,40 des produits des propriétés différentes de celles obtenues au degré d'oxydation moyen 4,08 des produits (par exemple).

Une de ces propriétés serait la possibilité de cristalliser à un degré d'oxydation voisin de 4,40 en donnant la phase A. Comme d'autre part la phase A n'existe plus dans les produits recuits dont le degré d'oxydation est 4,80, l'on doit admettre que i a perdu sa possibilité de cristalliser par suite d'une nouvelle évolution.

En conséquence l'on peut considérer que i passe progressivement d'un degré d'oxydation $4 + \varepsilon$ à un degré d'oxydation 5 en possèdant des propriétés différentes et caractéristiques à un degré d'oxydation voisin de 4,40.

Ceci ne détruit aucun des mécanismes précédents si ce n'est que l'on doit transformer la réaction (3) en(3') :

$$(3') \quad i + O_2 \longrightarrow (i')_{\text{degré d'oxydation} = x} + n\, H_2O.$$

x évolue de $4 + \varepsilon$ à 5

n positif ou nul.

et préciser que V_2O_5 n'oxyde pas i .

Courbes de déshydratation

Dans cette étude, nous avons remarqué (fig. 13) :

- Pour les degrés d'oxydation 4,04 et 4,12 une nette diminution de la vitesse de déshydratation par rapport à celle de V_2O_4, 2 H_2O.
  Ce fait s'explique facilement par un phénomène de couvrage.

- Entre les degrés d'oxydation 4,12 et 4,26 une augmentation de cette vitesse ; ceci est en accord avec l'augmentation de surface de i.

Nous avons, d'autre part, noté que les réseaux obtenus aux degrés d'oxydation 4,04 et 4,12 possèdent une discontinuité dans la vitesse de déshydratation entre les températures de 200°C et de 250°C.

Si nous nous plaçons plus particulièrement au degré d'oxydation 4,04, le produit contient du V_2O_4, 2 H_2O qui se déshydrate lentement par chauffage, et une couche superficielle de V_2O_5.

Par suite de la généralisation de la réaction α faite à 180°C en ampoule scellée en présence d'eau :

(α) V_2O_4, 2 H_2O + V_2O_5 ⟶ A anhydre + Phase amorphe hydratée + H_2O

en la réaction β obtenue par chauffage sous vide à 200°C seulement :

(β) V_2O_4, x H_2O + V_2O_5 ⟶ A' anhydre + Phase amorphe hydratée + H_2O

$$0 \leqslant x \leqslant 2$$

il est possible d'expliquer le saut observé entre 200 et 250°C sur le réseau de déshydratation.

Comme la vitesse de déshydratation de V_2O_4, 2 H_2O est beaucoup plus lente celui-ci n'est pas encore transformé en dioxyde anhydre à 200°C (cf. Chapitre III, p. 75) ; la réaction β a alors lieu, ce qui s'exprime par le saut observé entre les températures de 200°C et 250°C.

Nous avons après 250°C la déshydratation de la phase amorphe comme dans le cas de l'étude d'un produit obtenu à partir de la réaction α (Chapitre I).

Cette explication reste valable pour les produits au degré d'oxydation 4,12.

Si nous étudions maintenant les réseaux obtenus aux degrés d'oxydation 4,26 et 4,40, nous remarquons que le saut a disparu.

Ceci s'explique fort bien à 4,40 attendu qu'il n'existe plus de V_2O_4, 2 H_2O ; quant au degré d'oxydation 4,26, il correspond à la période de grande fissuration. Dans ce cas le dihydrate de l'oxyde vanadeux existant dans le produit est complètement déshydraté à 200° et la réaction β se produit sans aucun départ d'eau.

Nous rappellerons aussi que pour un degré d'oxydation moyen compris entre 4 et 4,40, et pour une température de 450°, i se déshydrate puis perd de l'oxygène en donnant probablement V_2O_4 ; après le degré d'oxydation 4,40,à cette même température,la perte en oxygène diminue pour devenir nulle au degré d'oxydation 4,80.

REFERENCES

- 1 - CARTILLIER : Etude de la déshydratation du dihydroxyde de vanadyle, mise en évidence de composés intermédiaires. Thèse Besançon (1961).

- 2 - GAIN : C.R. 1906-823
Thèse Sciences Paris 1908.

- 3 - GLEMSER & SCHWARZMANN : Z. anorg. allg. Chem. 278 - 1955 - 249.

- 4 - DUCRET : Annales de chimie - (6) - 723 - 1951.

- 5 - AEBI : Helv. Chim. Acta. 31 - 8 - 1948.

- 6 - PARISI : Gazetta chimica Italiana 843 - 1926.

- 7 - Mme CABANNE-OTT : Annales de chimie (13) - 5 - 1960.

- 8 - ANDERSON : C A. 47 - 11876 - 1953.

- 9 - FURMANN : Pascal. Edit. 1933 - Tome 10 - p. 187.
N. RUDORFF : Z. anorg. allg. Chem. - 285 - 1956 - 287.

- 10 - FURMANN : J. Am. Chem. Soc. 50 - 1372 - 1379 - 1928.

- 11 - THEOBALD
- 13 - BUATOIT
Diplômes d'études supérieures.
Laboratoire de chimie-physique de la Faculté des Sciences de Besançon.

- 12 - LAFFITE : Bul. Soc. Chim. 1218 - 1959.

* * * * * * * *

TABLE DES MATIERES

- INTRODUCTION 1

- CHAPITRE I

Existence et identification d'une phase cristalline de formule probable $VO_{2,17}$ 3

- CHAPITRE II

Etude cristallographique des oxydes de Vanadium de degrés d'oxydation compris entre 4 et 5.
Relations avec la phase A 30

- CHAPITRE III

Etude de l'oxydation du dihydrate de l'oxyde vanadeux . . 45

- CHAPITRE IV

Etude des méthodes expérimentales 83

- INTERPRETATION GENERALE DES PHENOMENES D'OXYDATION 97

- BIBLIOGRAPHIE 105

* * * * * *